Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Bach & Landauer A.-G.
BERLIN SO.16

XIV. 17

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale18pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

de la TEINTURE, de l'IMPRESSION et des APPRÊTS

18e ANNÉE

TOME XVIII

MACON, PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

de la TEINTURE, de l'IMPRESSION et des APPRÊTS

(Paraît le 1er de chaque mois)

Directeur général :

LÉON LEFÈVRE

TOME DIX-HUITIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1914

PARIS

Aux Bureaux du Journal : 4, rue de Stockholm (VIIIe)

—

1916

VII *b*). — **IMPRESSION.** Couleur par MM. **BERGER et WIRTH** (B. F. 458.646).

L'auteur trouve que les couleurs ordinaires d'impression présentent différents inconvénients. Pour obtenir la fluidité relativement grande des couleurs, qui est nécessaire dans des cas spéciaux, on se servait de diluants qui ont l'inconvénient d'être volatils, ce qui, d'une part, est nuisible à l'uniformité de la couleur et, d'autre part, peut entraîner un durcissement des couleurs ; en outre, ces diluants incommodent par leur odeur et peuvent même être nuisibles à la santé ; de plus, ils sont facilement inflammables et constituent un danger permanent d'incendie. D'autre part, les couleurs en question se montrent défectueuses au raclage, c'est-à-dire que l'on ne réussit pas à les enlever complètement, à l'aide de la raclette, des endroits non en creux des cylindres d'impression, de sorte que l'on obtient une impression encrassée. Enfin, un grand nombre de ces couleurs attaquent les pièces des machines.

L'auteur évite ces inconvénients par l'emploi d'un liant obtenu en faisant digérer avec un acide oléosulfonique ou avec des sels d'un acide de ce genre des matières albumineuses émulsionnées ou dissoutes par l'addition d'alcalis ou de sels alcalins ; pour obtenir une meilleure émulsion, on peut encore ajouter des substances appropriées, par exemple des huiles essentielles.

Exemple I. — On fait dissoudre 125 gr. de carbonate de soude calciné dans 6 l. d'eau et, en agitant, on introduit 535 gr. d'albumine. Dans cette masse, on introduit 1.125 kgr. de ricinoléosulfonate de soude et on ajoute au mélange 500 gr. d'huile de résine raffinée ou d'huile de térébenthine. On ajoute ensuite 9 kgr. d'un pâte à 30 % du précipité de noir de naphtol avec du chlorure de barium et on broie le tout dans le moulin à cylindres.

On peut aussi ajouter la pâte de couleur avant l'addition du ricinoléosulfonate de soude.

Exemple II. — Au lieu de la solution de 125 gr. de carbonate de soude dans 6 l. d'eau, on emploie une solution de 85 gr. de potasse caustique dans 5 l. d'eau. On procède pour le reste de la manière indiquée dans l'exemple I.

VII *b*). — **MORDANT DE CHROME** généré au sein de la couleur d'impression même par la réduction d'un chromate soluble, au moyen du glucose, sous l'influence du vaporisage, par M. **A. SCHEURER.** (Pli cacheté du 22 juin 1902 ; *Bull Soc. Ind. Mulhouse,* 1913, p. 654).

Une couleur d'impression composée de :

60 bichromate de potasse,
60 glucose massé,
880 eau de lichen (ou autre épaississant),

donne, après trois quarts d'heure de vaporisage à 100° un vert de chrome Cr^2O^3.

Les chromates doubles de potasse et d'ammoniaque, de soude et d'ammoniaque donnent des résultats peut-être supérieurs et la réduction paraît s'opérer plus rapidement.

Il est bon de maintenir la proportion de glucose dans les coupures de ces couleurs.

Le vert de chrome ainsi obtenu peut servir en teinture.

Le mordant chromate-glucose se conserve très bien, il en est de même des couleurs dans la composition desquelles on le fait entrer.

Essai de fixation de différentes matières colorantes par vaporisage

Le mordant chromate-glucose ne convient pas pour toutes les matières colorantes. Il fixe, cependant, certaines d'entre elles mieux que ne le font les mordants usuels et notamment l'acétate de chrome. Dans cette catégorie se rangent : le jaune d'alizarine *R* de Hœchst et l'alizarine bordeaux.

Rapport de M. **CH. HOLZACH** sur le pli cacheté de M. **A. SCHEURER.**

L'idée de fixer l'oxyde de chrome sur la fibre, en employant les chromates en présence d'un réducteur, n'est pas nouvelle. M. Blondel (1) a publié des essais de ce genre : il imprime le bleu d'alizarine avec du bisulfite de soude et du bichromate en présence d'acide acétique. Mais la réduction s'effectue déjà dans la couleur d'impression et l'on imprime, en réalité, de l'acétate de chrome. On a ensuite proposé l'emploi du thiosulfate (2), du sulfite (3) et du rhodanate de soude en milieu plus ou moins ammoniacal. Ce sont des procédés de foulardages qui n'ont pas eu de succès pour l'impression. Le procédé du présent pli permet d'obtenir des couleurs d'impression stables se prêtant en même temps très bien à la fixation de certains colorants. Cette dernière création a été brevetée plus tard par les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D. R. P. 203.131).

J'ai répété les essais de M. Scheurer et je puis confirmer ses résultats. Ayant observé que certains colorants sont altérés par l'action du chromate, j'ai examiné une série de matières colorantes à ce point de vue.

Je me suis servi de la formule suivante :

2 à 5	gr.	de colorant dissous dans
20	»	eau,
60 à 63	»	épaississant neutre à l'amidon,
10 à 15	»	chromate de soude et d'ammoniaque 20 %,
5	»	glycérine,
100		

Le chromate double se prépare très simplement en neutralisant une solution de bichromate de soude avec l'ammoniaque. On obtient les mêmes nuances (à peu près) avec le mordant au chromate qu'avec l'acétate de chrome avec les colorants suivants :

Jaune d'alizarine 5 *G* (p.-phénétidine-azo-salicylique) Sch. N° 696 (4).

Jaune d'alizarine 2 *G* et *R* (m.-et-p.-nitraniline-azo-salicylique). Sch. N°s 48 et 58.

Jaune à mordant *O* (2 : 8 naphtylamine sulfonique-azo-salicylique). Sch. N° 177.

Jaune solide au chrome 2 *G* (o.-anisidine-azo-salicylique). Sch. N° 96 .

Jaune pour coton *G* (p.-diamidodiphénylurée-diazo-salicylique). Sch. N° 269.

Chromorhodines *J* et *B* (*DH* rhodamines hydroxylées ?).

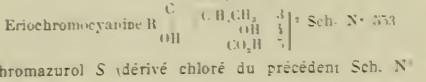
Violet au chrome (acide aurinetricarbonique).

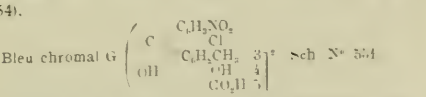
(1) LAUBER : *Handbuch II*, p. 77. Bulletin, Mulhouse, 1882, p. 372.

(2) H. KOECHLIN : *Wagners Jahresbericht*. 1882, p. 982.

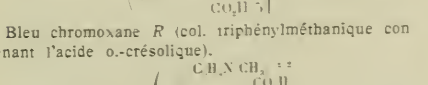
(3) E. KNECHT : *Knecht-Rawson-Löwenthal Handbuch d. Färberei* (1900), I, p. 456.

(4) Sch. = SCHULTZ : *Tagellen der org. c. unorg. Farbstoffe*, V. édition, 1912-1913.

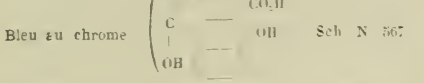


Eriochromocyanine R  Sch. N° 553

Chromazurol S (dérivé chloré du précédent Sch. N° 554).

Bleu chromal G  Sch N° 554

Bleu chromoxane R (col. triphénylméthanique contenant l'acide o.-crésolique).

Bleu au chrome  Sch N 567

L'orange d'alizarine (β-nitroalizarine) donne un orangé plus foncé et plus terne qu'avec l'acétate de chrome, l'alizarine donne un puce plus faible, le brun d'anthracène (trioxyanthraquinone) est aussi un peu attaqué par l'action du chromate. La gallocyanine et ses dérivés, comme le bleu dauphin et la phénocyanine (qui sont tous des oxazines o.-dihydroxylées) sont presque entièrement détruits ; il en est de même des bleus brillants d'alizarine *G* et 3 R (des naphtophénothiazines o.-dihydroxylées Sch. 667), de l'azochromine Sch. 84 (p.-amido-phénolazopyrogallol) et des brun-rouge au chrome 3 *R* et 5 *R* (azoïques du pyrogallol).

On voit donc que ce sont surtout les colorants contenant le groupement (*OH*) (*COOH*) en ortho qui se laissent fixer par le mordant au chromate, tandis que les colorants o.-dihydroxylés ou o.-trihydroxylés sont attaqués. La nitroalizarine fait exception peut-être par suite de l'influence protectrice du groupe négatif nitro.

On sait qu'on peut obtenir de jolies nuances rouges ou roses en imprimant des mélanges de jaunes d'alizarine et de rhodamines non éthérifiées avec l'acétate de chrome. On a des résultats beaucoup plus satisfaisants quant à la solidité au savon en remplaçant l'acétate de chrome par le mordant au chromate d'ammoniaque. Dans ce cas, ce dernier fixe mieux que les chromates doubles de *K* et de NH_4 ou de *Na* et de NH_4. On peut aussi fixer directement les rhodamines et les colorants du groupe de l'éosine par le chromate d'ammoniaque, et la solidité au savon des nuances obtenues est un peu meilleure qu'avec l'emploi de l'acétate de chrome, M. SCHEURER fait encore observer que certaines matières colorantes sont fixées plus rapidement en employant le chromate qu'avec les mordants au chrome usuels. Dans le cas du jaune d'alizarine *R*, j'ai constaté qu'on peut le fixer suffisamment sur tissu β-naphtolé par un vaporisage de six minutes en l'imprimant avec du chromate d'ammoniaque, tandis qu'avec l'acétate de chrome la fixation est encore incomplète dans ces conditions. Les bleus chromoxane, chromal, chromazurol, l'ériochrome-cyanine, le violet au chrome, se fixent en cinq à six minutes sur tissu β-naphtolé, soit avec le mordant de M. SCHEURER, soit avec l'acétate de chrome.

Le grand avantage du mordant au chromate est de pouvoir travailler en milieu neutre ou alcalin, ce qui permet d'obtenir des nuances très unies et surtout son emploi en présence de carbonate de chaux ou autres réserves analogues sous noir d'aniline pour enluminer ce dernier avec les couleurs au chrome solides (voir le brevet cité).

La date du pli que je viens d'examiner étant le 22 juin 1903 et celle du brevet des Fabriques de produits chimiques le 24 mai 1907, la priorité de M. SCHEURER est incontestable. Je vous propose donc, Messieurs, de bien vouloir voter l'impression de ce pli au Bulletin, suivi du présent rapport.

Rapport de M. **H. SCHMID** sur le pli cacheté de MM. **HEILMANN** et **BATTEGAY**.

L'emploi du brun de paramine est limité dans certaines impressions par le fait que l'on ne peut nuancer cette teinte selon les exigences du consommateur.

Par la présente, nous tenons à prendre date pour les essais que nous avons faits, tout en signalant d'abord la proposition de Lummerzheim (1) qui nuance les teintures finies en paramine par la diazotation et copulation avec des amines ou phénols ou par le traitement en bains diazoniums.

Nous avons constaté que le développement de la paraphénylène-diamine en brun paramine n'est pas empêché par la présence d'un sel de chrome, d'aluminium, de manganèse ou analogue. Après l'impression de la couleur, on sèche, vaporise pendant une heure, savonne, lave et sèche. En présence de vanadate, la couleur monte également par un vaporisage de trois minutes au Mather-Platt.

Pour le nuançage, nous ajoutons à la couleur au chrome des colorants à mordants tels que le jaune d'alizarine R, orangé d'alizarine, graine de Perse, jaune calicot GG, etc., et il est nécessaire alors de vaporiser à fond. On peut associer ce brun naturellement dans ces conditions à d'autres couleurs vapeur.

Parmi les sels de chrome — ce mordant permet de nuancer avec les laques les plus solides — le lactate nous a donné de très bons résultats. Il n'influence pas les épaississants comme le sulfate, nitrate et chlorhydrate, et n'empêche ni la réaction pour la production du brun, ni la formation de la laque de chrome des colorants cités plus haut tout en laissant le tissu inattaqué après le vaporisage prolongé.

La composition de la couleur non nuancée est la suivante :

15 à 18 gr. paramine,
300 » eau bouillante,
85 » amidon de maïs,
100 » amidon grillé,
355 » adragante 1 20,
3 » rongalite C 1 1,5,
17 à 18 » chlorate de soude,
20 » sel d'ammoniaque,
100 » eau,
70 » lactate de chrome 21° Bé J. H. C., avec addition évent de
20 cm³ vanadate d'ammonium 1 1000.
Lactate de chrome 21° Bé J. H. C.,
5,400 gr. pâte d'oxyde de Cr. 14 %,
3,800 » acide lactique 50 %,
100 » chlorure de baryum,
chauffer jusqu'à dissolution et mettre à 21° Bé.

On ajoute pour le nuançage les couleurs finies telles que :

250 gr. graine de Perse 30° ou jaune calicot GG pâte,
445 » épaississant amidon adragante,
200 » acétate de chrome 18°, ou
30 » xanthochromine R poudre,
300 » eau,
370 » épaississant amidon adragante,

(1) D. R. P. N° 192032, kl. 8 m.

60 » acide acétique 7°,
200 » acétate de chrome 18°.

On peut également faire la couleur nuancée directement, par exemple :

18 gr. paramine,
300 » eau bouillante,
90 gr. amidon de maïs,
555 » 110 » amidon grille,
355 » adragante 1/20,
40 » graine de Perse 30°,
3 » rongalite 1 : 1,5,
18 » chlorate de soude,
20 » sel d'ammoniaque,
100 » eau,
85 » lactate de chrome,
20 » acétate de chrome 18° Bé,
av.ad.év.de 20 cm³ vanadate d'ammonium 1/1000.

Après vaporisage (sans pression), on savonne énergiquement, lave, chlore et sèche. Ci-joint des échantillons qui illustrent :

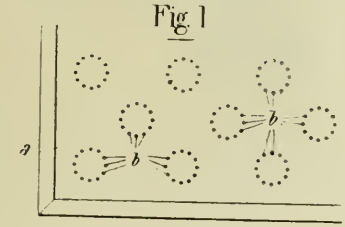
1° Le brun au chrome, vanadate et chrome et vanadate sans chrome.

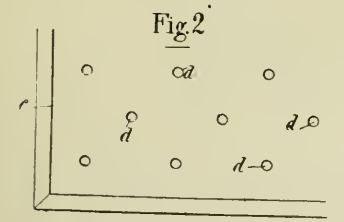
2° Le brun nuancé avec quelques jaunes.

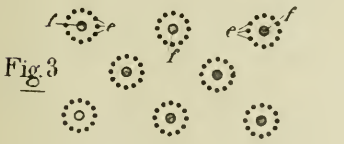
c) *Machines et Appareils*

VII *c*). — **DECORATION des tissus**, par M. **A. COUTEL** (B. F. 459.971).

On projette des matières pulverulentes sur des dépôts de matière collante, apposés sur le tissu au moyen d'épingles ou de picots. L'emploi d'épingles constitue un procédé différent de celui qui utilise les picots,







Décoration des tissus

en ce sens qu'il nécessite un matériel légèrement différent et qu'il produit une décoration différente sur les tissus, les épingles donnant des dessins formés de points, tandis que les picots donnent des surfaces couvertes plus grandes, connues sous le nom de « pastilles ».

Jusqu'à ce jour, il n'a pas été possible de combiner sur un même tissu l'ornementation par épingles avec l'ornementation par picots, en raison de ce que chacun de ces procédés nécessite des planches à trous de dispositions différentes qu'il n'était pas possible de repérer entre elles pour obtenir une adaptation et un repérage parfaits des motifs décoratifs de chacune desdites planches.

Sur la planche à épingles *a* (fig. 1) les épingles *b* sont disposées dans les trous dans un ordre déterminé par le dessin à établir.

La planche à picots *c* (fig. 2) est munie de trous *d* dont l'écartement correspond à l'écartement d'un nombre déterminé de trous dans la planche *a*. Dans ces conditions, il suffit, pour assurer la juxtaposition des dessins, de disposer les motifs de la planche *a* à des intervalles égaux à ceux des trous consécutifs de la planche à picots, et dans des positions respectivement semblables par rapport à ces trous.

On commence alors à appliquer sur l'étoffe, suivant les moyens connus, le dessin d'une des planches, la planche *a* par exemple. Ensuite, la planche *c* est adaptée sur la machine, et comme de par ses dimensions, elles est exactement repérée par rapport à la position de la planche précédente, l'application des pastilles qu'elle comporte se fait rigoureusement aux positions prévues, relativement au premier dessin. On obtient ainsi une application analogue à celle représentée fig. 3, où *e* désigne les points appliqués par les épingles de la planche *a*, et *f* les pastilles appliquées par les picots de la planche *c*.

VII *c*). — **MACHINE A TEINDRE** par **M. W. SHELBACH** (B. F. 459.196).

Dans le dessin, *a* désigne les cuves de bain de teinture ouvertes ou munies aussi, le cas échéant, d'un couvercle amovible ; ces cuves se composent d'un récipient rectangulaire en plan et les cages *b* de forme correspondante y sont disposées pour monter et descendre en s'y ajustant exactement des guides spéciaux, mais non indiqués sur le dessin, pouvant être disposés sur la paroi de la cuve pour ces cages. Ces cages *b* se composent d'un châssis ouvert de toutes parts, dans lequel sont disposées pour glisser longitudinalement en haut et en bas des barres *c*, dans lesquelles sont maintenues amoviblement à leur tour les baguettes *d* pour le produit (sur le dessin des écheveaux de fil). On peut, par une mise au point appropriée des barres *c* dans la cage *b*, donner au produit suspendu dans cette dernière et la remplissant d'une manière dense ou serrée, une position oblique par rapport au sens du mouvement ; cette position oblique peut être réglé de nouveau par un déplacement des barres *c* l'une par rapport à l'autre et changée aussi de façon que la position oblique existe tantôt à droite, tantôt à gauche de la perpendiculaire.

A cet effet, une barre de guidage *f* à deux canaux-guides verticaux g^1 et g^2 est disposée dans la paroi de la cuve de teinture *a*, un tenon *h* des barres *c* s'engageant dans ces canaux. On peut, à l'aide de l'aiguille *i* disposée au-devant des deux canaux g^1, g^2, fermer à volonté l'un ou l'autre des canaux de guidage ; le tenon *h*, pendant la montée de la cage *b*, est ainsi dirigé par l'aiguille *i* dans le canal-guide g^1 ou g^2 éventuellement ouvert. Grâce à ce mouve-

ment du tenon, les barres *c* de la cage sont aussi amenées latéralement à droite ou à gauche et la position oblique correspondant est ainsi donnée aux écheveaux de fil.

VII *c*). — **DECORATION des tissus**, par MM. **RATIGNIER et H. PERVILHAC & Cie** (B. F. 459.267).

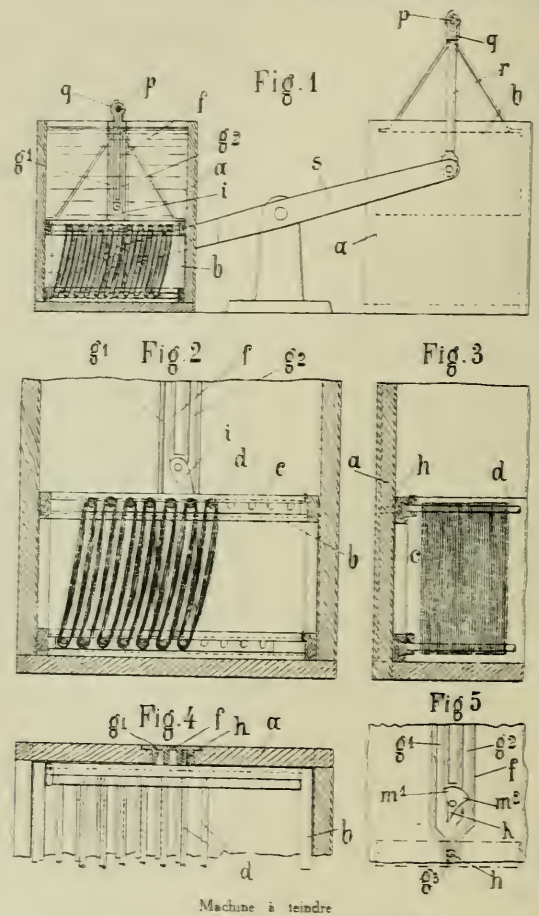
Le procédé qui fait l'objet de l'invention s'applique à des tissus naturellement extensibles, ou que l'on a rendu extensibles soit en longueur et en largeur, soit à la fois en longueur et en largeur, par l'un des moyens connus de rétrécissement ou par la combinaison de plusieurs de ces moyens.

Le dessin ci-joint en donne deux exemples :

La fig. 1 montre le principe de l'invention ;

La fig. 2 montre une application spéciale.

a est un cylindre formé d'une enveloppe cylindrique, en métal ou autre matière rigide, munie d'un axe *b* qui permet de lui donner un mouvement de rotation dans le sens de la flèche, cette enveloppe est perforée



Machine à teindre

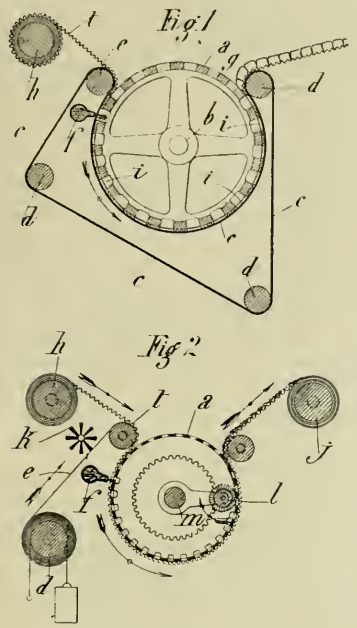
Fig 1. Coupe. — Fig. 2 à 5. Coupes de détails à plus grande échelle

suivant le dessin à reproduire. Le tissu extensible *t* venant d'un rouleau *h* entoure le cylindre *a* sur une grande partie de sa circonférence, et l'accompagne dans son mouvement en s'appliquant directement sur les perforations, il est maintenu à la surface du cylindre par un tablier sans fin *c* tendu sur des rouleaux *d*, *d*, *e*, ce tablier est formé d'un tissu à mailles ou à jours, et pourrait au besoin être remplacé par des cordons ou des rubans parallèles.

Un peu au-dessous du rouleau *e* et de l'endroit où commence le contact du tissu et du cylindre, est disposée une ligne de pulvérisateurs *f* qui, agissant à travers les mailles du tablier *c* ou entre les cordons ou rubans qui peuvent en tenir lieu, obligent le tissu à se bosseler en épousant les perforations données au cylindre. Les bossages peuvent se former, grâce à l'ex-

tensibilité du tissu, sans altérer les parties qui, reposant sur la partie pleine du cylindre, forment le fond du dessin.

Les pulvérisateurs *f* seront alimentés, suivant les



Dispositif pour décorer les tissus
Fig. 1. Schéma. — Fig. 2. Application spéciale

cas, avec de la vapeur ou de l'air comprimé, accompagnés ou non de liquides appropriés à la nature du tissu et à l'effet cherché. La forme obtenue sera maintenue jusqu'à la sortie du tissu en *g*, elle pourra être fixée par vaporisage, séchage ou autrement, pendant son parcours sur le cylindre.

VIII. — IMPRESSION

VIII *b*). — **IMPRESSION. (Production de laques rouges solides sur laine et soie par —)**, par la **SOCIETE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE et EDOUARD KOPP** (pli cacheté du 27 déc. 1892. *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 1913, 650).

Le colorant rouge, obtenu d'après le procédé décrit dans le brevet français N° 223,176, en date du 27 juillet 1892, par la combinaison de tétrazonitrodiphényle avec une molécule d'acide salicylique et une molécule d'acide α-naphtol-α-sulfonique de Neville et Winter, est transformé en laque de baryte par le traitement de sa solution aqueuse avec du chlorure de baryum, ou, lorsqu'il s'agit de l'acide libre du colorant, par le traitement de celui-ci avec une solution d'hydrate de baryte.

Cette laque se trouve dans le commerce en forme de pâte, et on l'applique sur laine, par exemple, d'après le procédé suivant :

Couleur-mère

5 lit. rouge nouveau, laque à 40 %,
1 » d'eau.
2 » gomme Labiche.

Addition : 2 gr. orange II, par litre de couleur-mère.
1:5 pour les bandes, \ de gomme
Coupures : 1:4 ½ pour les pois, / couper avec eau

Après impression, humecter et vaporiser une heure.

La nuance obtenue sur laine par ce procédé, se distingue par son éminente pureté et par sa grande solidité, de sorte que l'on peut l'appliquer très avantageusement en remplacement de la cochenille.

La laque en question s'emploie de la même manière en impression sur soie.

Rapport de M. **CAMILLE FAVRE** sur le pli cacheté de la Société pour l'industrie chimique et **E. KOPP**.

Vous avez bien voulu me charger de l'examen de ce pli, contenant l'application par impression sur laine et soie d'une laque de baryte d'un colorant azoïque sulfoné.

La nuance obtenue est un peu plus solide au savon, mais un peu moins vive que celle obtenue avec les ponceaux actuellement dans le commerce et imprimés d'après les méthodes courantes.

N'ayant trouvé aucune antériorité à ce travail, je vous propose, Messieurs, son insertion au Bulletin, suivie du présent rapport.

VIII *b*). — **ROUGE D'ALIZARINE. (Procédé d'enlevage coloré sur —) avec diazotation subséquente des colorants fixés** par M. **FREIBERGER** (pli cacheté du 11 mars 1898, *Bull. Soc. Ind.* 1913, p. 651).

En employant la soude caustique pour faire sur rouge alizarine des enlevages colorés, on peut remplacer les produits employés jusqu'à présent, tels que l'indigo, le jaune de chrome, etc., par une série de colorants nouveaux diazotables, qui peuvent être incorporés aux couleurs d'impression alcalines.

L'auteur a fabriqué de cette manière l'article rouge et bleu grand teint et il a démontré ultérieurement qu'on peut obtenir de même un noir, un jaune et un vert sur rouge, selon les colorants employés.

Le procédé suivant donne d'excellents résultats :

Couleur d'impression

3.700 gr. amidon de maïs,
9.000 » british gum,
7.700 » eau,
68.000 » solution C.

Solution C

6.750 gr. bleu diaminoazo *R* (Cassella),
46.600 » *NaOH* 26° Bé,
23.310 » silicate de soude à 40° Bé.

On imprime sur rouge alizarine savonné, vaporise au petit Mather-Platt 5 minutes, à 99-100° *C* et fait passer les pièces à travers une cuve à roulettes à quatre compartiments, suivant le schéma :

I. 10 gr. $NaNO^2$,
24 » *HCl* 21° Bé,
24 » H^2SO^4 66° Bé,
pour 1 litre d'eau ; durée : 3 minutes.

II. Eau faiblement acidulée, *HCl*; durée : ¾ de minute

III. 6,5 gr. β-naphtol,
23 » *NaOH* 22° Bé,
pour 1 litre d'eau; durée : ¾ à 1 minute ¼.

IV. Eau courante.

Pour assurer dans le premier compartiment une diazotation complète en 3 minutes, on ajoute au passage dans le liquide un circuit aérien de quelques roulettes.

Les bains I et III doivent être nourris pour éviter l'épuisement et rester à un titre uniforme.

Après un rinçage à fond, on savonne 15 minutes à 60° C. lave et sèche.

L'emploi du petit vaporisage Mather-Platt, permettant d'obtenir un résultat sûr et égal, sans aucune précaution spéciale, constitue un avantage sur le procédé à l'indigo, qui exige une oxydation complète pour ne pas rappliquer sur le fond rouge après le vaporisage. Le bleu diazoté ne présente pas ces inconvénients.

Cet article a été fabriqué en grand, d'après le procédé susdit, chez MM. Sam. F. Goldberger et fils, à Budapesth, depuis l'automne de l'année 1897.

Rapport de M. **FELIX BINDER** sur le pli cacheté de M. **FREIBERGER.**

Vous avez soumis à mon examen le contenu du pli N° 1019 de M. Freiberger.

N'ayant pas trouvé d'antériorité au procédé qu'il décrit, je vous propose de faire paraître au Bulletin la note de M. Freiberger.

VIII *b*). — **BRUN PARAMINE nuancé avec colorants ortho-oxy-nitroso ou orthoquinonoxime** (par MM. **HEILMANN et Cie. A. LIPP et MARTIN BATTEGAY.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1913).

Dans un pli précédent, nous consignions les résultats de nos essais pour le nuançage de la paraphénylènediamine pour la production de bruns. Nous avons continué cette étude et nous produisons à présent avec une et même couleur-mère les différents tons bruns : rougeâtre, jaunâtre et verdâtre, en y introduisant des colorants orthooxynitroso ou orthoquinonoxime, comme, par exemple, la combinaison bisulfitée de la 2-1 naphtoquinonoxime (nitroso-β-naphtol) = naphtine *S* (Poirier). Ces colorants forment les différentes laques : rouges, jaunes et vertes avec les additions de sels de chrome, nickel et fer. L'incorporation de ces combinaisons dans la couleur à base de paramine n'empêche par l'oxydation de cette base, tout au contraire ; on obtient des bruns excessivement nourris.

Après l'impression, on sèche, passe au Mather-Platt, et si d'autres couleurs associées au brun exigent un vaporisage prolongé on vaporise 1 heure ou 1 heure ½.

On lave, savonne, malte éventuellement, rince et sèche.

Les couleurs peuvent être coupées normalement. On peut également appliquer ce procédé pour le placage.

Ci-joint des échantillons imprimés sur tissu blanc et sur tissu préparé en β-naphtolate de soude. Les couleurs employées sont les suivantes :

Couleur A

Echantillon N° 1 :

30 grs paramine extra B.A.S.F.
120 » acide acétique 7°.
3 » rongalite C 2 3 p. eau.
30 » chlorate de soude.
200 » eau.
400 » épaississant amidon-adragante.
30 » solution d'émétique. 2 grs émétique.
50 » kaolin 1/1. 31 » eau chaude.
30 » vanadate d'ammonium 1/1000. 17 » glycérine.

7 » nitrate de plomb 5/100 50

Echantillon N° 2 :

1125 grs	couleur *A*.		*Couleur B.*
750 »	*B.*	200 grs	naphtine S.
25 »	acide tartrique 1/1.	150 »	acide acétique.
15 »	sel d'ammonique.	100 »	eau.
240 »	chlorure nickel 14.5° Bé.	550 »	épais. amid.-adr.

Echantillon N° 3 : Coupure 1/1 de l'échantillon N° 2.

Echantillon N° 4 :

1125 grs couleur *A*.
750 » » *B*.
75 » acide tartrique 1/1.
15 » sel d'ammoniaque.
75 » chlorure de cobalt 36° Bé.

Echantillon N° 5 : Coupure 1/1 de l'échantillon N° 4.

Echantillon N° 6 :

1125 grs couleur *A*.
750 » » *B*.
45 » sel d'ammoniaque.
100 » acétate de chrome 21° Bé.
100 » acétate de chrome 28° Bé.

Echantillon N° 7 : Coupure 1/1 de l'échantillon N° 6.

Echantillon N° 8 :

1125 grs	couleur *A*.		Chlorure de fer.
750 »	» B.	15 grs	sel de Mohr.
15 »	sel d'ammoniaque.	98 »	chlorure de baryum.
25 »	acide tartrique 1/1.	350 »	eau ; filtrer.
200 »	chlorure de fer.		

Echantillon N° 9 : Coupure 1/1 de l'échantillon N° 8.

Echantillon N° 10 :

467 grs couleur *A*.
35 » acide tartrique 1/1
70 » sel d'ammoniaque
213 » eau d'adragante.

Echantillon N° 11 :

1125 grs couleur *A*.
750 » » *B*.
40 » acide tartrique 1/1.
200 » chlorure de fer (voir échantillon N° 8).

Echantillon N° 12 :

1125 grs couleur *A*.
750 » » *B*.
100 » sel d'ammoniaque.
25 » acide tartrique 1/1.
100 » lactate de chrome 21°.
100 » acétate de chrome 18°.

Echantillon N° 13 :

1125 grs couleur *A*.
750 » » *B*.
100 » acide tartrique 1/1.
80 » sel d'ammoniaque.
75 » chlorure de cobalt 36°.

Echantillon N° 14 :

1125 grs couleur *A*.
750 » » *B*.
40 » acide tartrique 1/1.
80 » sel d'ammoniaque.
200 » chlorure de nickel 14,5° Bé.

Rapport de M. **H. SCHMID** sur le pli cacheté de MM. **J. HEILMANN et Cie. A. LIPP et M. BATTEGAY.**

Les auteurs proposent l'α-nitroso-β-naphtol ou 2-1 naphtoquinonoxime sous la forme de son composé bisulfitique, connu dans le commerce sous le nom de vert vapeur solide, naphtine *S*, viridoline, etc., pour nuancer le brun de paramine avec le concours de différents mordants métalliques.

Le premier qui a observé une réaction de couleur entre le nitroso-β-naphtol et la paraphénylènediamine donnant lieu au vaporisage, en présence d'un mordant de chrome, à la formation d'un brun corsé et solide (bistre *T*), est M. Samille Schœn, et le pli cacheté y relatif date du 23 octobre 1902 (1).

(1) Publié en séance du 30 avril 1913.

Les auteurs du pli 1936 appliquent la même réaction directement au brun paramine de composition usuelle, et profitant de la facutlé remarquable de l'α-nitroso-β-naphtol de produire avec différents mordants des teintes différentes, quelquefois complémentaires entre elles, ils l'ont étendue aux combinaisons du nitroso-naphtol avec le fer, nickel et cobalt. Ils ont ainsi réalisé une jolie gamme de nuances brunes jaunâtres, verdâtres, rougeâtres ; ces couleurs se laissant couper et donnant, étant coupées, encore des teintes nourries, sont, certes, susceptibles d'un emploi utile en impression. Le procédé primitif de M. Schœn, limité à la production du bistre, se trouve ainsi élargi en une méthode féconde et variable ; à ce point de vue le procédé du pli constitue une véritable nouveauté, et j'ai l'honneur, Messieurs, de vous proposer la publication du pli 1936 et du présent rapport au Bulletin de la Société.

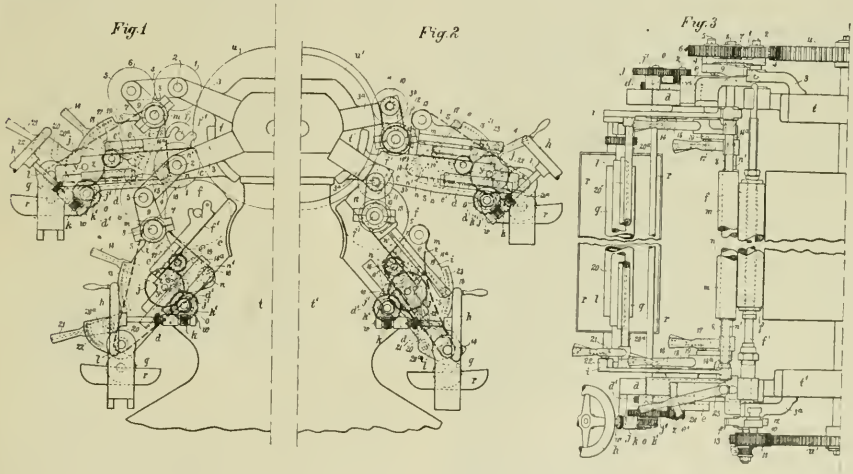
c) *Machines et appareils*

VIII *c*). — **IMPRESSION. (Machine pour — sur papiers et sur étoffes**, par la **MASCHINENFABRICK MAX KRŒNBERT** (B. F. 457.777 du 13 mai-25 sept. 1913).

Les chariots *d* et *e* qui, montés de manière à pouvoir se mouvoir dans des bras *c*, appartiennent au dispositif téraux de la machine sont désignés par *t* et t^1, la roue centrale qui sert à actionner les dispositifs d'application de la couleur est désignée par *u*, et la roue centrale de rapport mise en rotation par les rouleaux gravés *f* est désignée par u^1.

Avec la roue centrale *u* engrènent les roues dentées *l* qui tournent autour de l'axe 2. Ces roues dentées sont montées dans des bras 3 fixés au flasque latéral *t* et sont reliés, par des bielles 4, à l'axe 5 autour duquel tournent des roues dentées 6. Ces dernières engrènent avec des roues dentées 7 qui sont montées sur les arbres 8 des rouleaux guides *m* des toiles d'application de couleur *s*. Les arbres 8 sont reliés par des bras 9 aux axes 5 et sont montés dans les parties latérales *i* qui servent également de portées aux autres guides *l* et *n*. Sur l'autre flasque latéral t^1 de la machine sont fixés des bras 3^a dans lesquels sont ménagées des rainures 3^b qui reçoivent les axes 10 pour le montage des roues de liaison 11 et forment des secteurs dont le rayon est égal à la demi-somme des cercles primitifs de la roue centrale u^1 et de l'une des roues 11. Aux axes 10 sont raccordés des bras 12 qui servent de portées aux arbres f^1; sur ces arbres f^1 sont montées des roues dentées 13 qui engrènent avec les roues de liaison 11.

La roue centrale u^1 sert uniquement à réunir entre



Machine à imprimer

Fig. 1. Profil avant. — Fig. 2. Profil arrière. — Fig. 3. Plan du dispositif supérieur.

d'application de la couleur composé de l'auge à couleur *r*, du rouleau rapporteur *q*, des rouleaux guides *l*, *m*, *n* pour la toile *s* d'application de la couleur et de cette dernière toile ainsi qu'au rouleau gravé *f*, sont reliés à un arbre *w*, avec volant *h* et vis sans fin *k*, par l'intermédiaire de pignons k^1, d^1, j^1, *j* et c^1 qui déterminent, lorsque l'arbre *w* tourne, un déplacement du dispositif d'application de la couleur et du cylindre gravé dans le rapport de 2 à 1, comme cela est indiqué dans le brevet anglais n° 17.335 du 29 juillet 1907. Les pignons k^1, j^1 et d^1 sont calés sur l'arbre *o* tandis que le pignon e^1, engrenant avec les roues intermédiaires *j* tournant autour de l'axe *y*, est monté de manière à pouvoir tourner, sur un axe *z* prévu sur le bras *c* du dispositif d'application de la couleur. Les flasques lateux les rouleaux gravés de manière à ce que ceux-ci restent d'une façon positive dans le dessin, c'est-à-dire de manière à ce que le dessin soit bien. Il faut donc que la roue u^1 soit folle, elle est montée, de manière à pouvoir tourner, sur un axe qui se trouve dans le prolongement de l'axe du cylindre d'impression. Comme cette roue relie les rouleaux gravés par l'intermédiaire des roues 11, il faut nécessairement qu'elle tourne en sens contraire du cylindre d'impression. Le dispositif supérieur d'application de la couleur est pourvu d'un rouleau gravé *f* de petit diamètre alors que le dispositif inférieur est pourvu d'un rouleau *f* de grand diamètre. Les dispositifs d'application de la couleur occupent des positions correspondant aux différents diamètres des rouleaux gravés *f*. Par suite de

la liaison particulière qui existe entre la roue centrale *u* et le dispositif d'application de la couleur, d'une part, et entre la roue de rapport centrale u^1 et le rouleau gravé *f*, d'autre part, il est possible de monter en quelques minutes un rouleau gravé d'un diamètre quelconque, de changer la toile d'application de la couleur et de placer les rouleaux gravés dans le rapport voulu. Il est impossible, dans ce cas, que les rouleaux gravés puissent occuper une position oblique; que, lorsqu'on change de couleur ou qu'on nettoie les rouleaux, le rapport voulu entre les rouleaux gravés puisse être détruit et que les roues dentées engrènent trop ou pas assez.

A la figure 1 des dessins on voit, à gauche en haut, une toile, de longueur normale, pour l'application de la couleur tandis que, en bas à gauche, on a représenté une très longue toile. A la figure 2, il est prévu une toile plus courte qui est tendue dans le dispositif supérieur d'application de la couleur et qui est détendue dans le dispositif inférieur. On a représenté des toiles de différentes longueurs pour l'application de la couleur afin de montrer qu'on peut tendre ces toiles au moyen d'un seul et même dispositif, même lorsqu'elles sont de longueurs inégales.

Le dispositif pour tendre une toile de ce genre se compose de deux leviers 14, 14 qui tournent autour d'axes 15, 15 montés dans les parties latérales *i-i* du dispositif d'application de la couleur et qui sont pourvus de bras 14^a-14_a, en forme de secteurs, qui reçoivent, sur leurs pivots 16-16, les leviers à main 17-17 dont les moyeux comportent des trous excentriques servant à loger les axes n^1 des rouleaux guides *n* pour la toile *s*. Les leviers à main 14 tournant autour des axes 15 peuvent être ajustés et assujettis sur les secteurs 18, pourvus de dents ou de trous, que comportent les parties latérales *i* du dispositif d'application de la couleur. Tel est le cas également pour les leviers à main 17, 17 qui sont susceptibles d'être ajustés et assujettis sur des secteurs 19-19 pourvus de dents ou de trous et portés par les bras 14^a des leviers 14.

Les parties latérales *i-i* du dispositif d'application de la couleur servent également au montage du racloir 20 qui est disposé au-dessus ou au-dessous de la toile *s*. Sur la tige 20^a qui porte ce racloir est monté un levier à main 21 qui peut être ajusté et assujetti sur le secteur 22, pourvu de dents ou de trous, que présente l'une des parties latérales *i* du dispositif d'application de la couleur.

Le levier à main 14 sert à tendre la toile *s* tandis que le levier à main 17 a simplement pour but d'ajuster la partie de la toile *s* qui se trouve entre les rouleaux guides *m* et *n*, c'est-à-dire que le levier à main 17 n'est utilisé que pour amener le rouleau gravé plus ou moins en contact avec la toile *s*. Par suite d'un usage prolongé, la toile *s* prend du lâche. Grâce au levier à main 14, il est facile de donner à la toile *s* la tension nécessaire. On se sert également de ce levier 14 lorsqu'on veut échanger la toile ou la sortir de la machine pour la nettoyer. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de détendre la toile *s* au moyen du levier à main 14, c'est pourquoi il importe de tendre de nouveau, au moyen de ce même levier 14, la toile que l'on met en place de nouveau à l'état détendu.

23 désigne un levier à main que l'on peut ajuster et assujettir sur un secteur denté 24 et qui sert à déplacer latéralement la portée du rouleau gravé *f*.

VIII *c*,). — **ROULEAUX GRAVES.** (Procédé et dispositif pour régler la position des —) dans les machines pour impression sur papiers et sur étoffes, par la **MASCHINENFABRIK MAX KRŒNBERT** (B. F. 547.776).

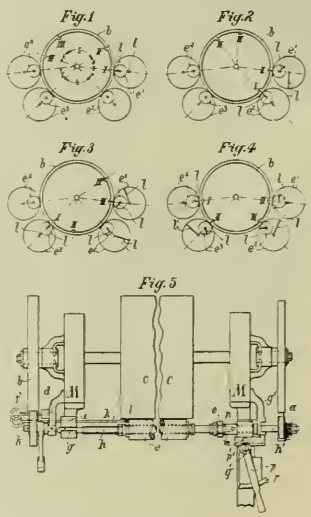
a désigne le régulateur connu, *b* désigne la roue centrale dont le cercle primitif est de même diamètre que le cylindre d'impression *c*.

Le pourtour de la roue centrale *b* est percé d'autant de trous (I, II, III, IV) qu'il y a de couleurs, c'est-à-dire de rouleaux gravés e^1, e^2, e^3, e^4.

Il importe que l'angle qui sépare ces trous (I, II, III, IV) les uns des autres, corresponde à la distance qui sépare les rouleaux imprimeurs gravés. C'est ainsi par exemple qu'il faut que l'angle $\alpha=\beta, \gamma=\delta$ et $\epsilon=S$.

Il est prévu, en un point fixe quelconque du bâti M de la machine, un trou *d* (Fig. 5) dont la section correspond à celle de chacun des trous I, II, III, IV. Au moyen d'une broche *f* que l'on introduit dans les trous de la roue centrale *b* ainsi que dans le trou *d*, on assujetti la roue centrale *b* dans quatre positions qui correspondent aux quatre rouleaux gravés.

L'une des portées *g* de l'arbre *h* portant les rouleaux



Dispositif pour régler la position du rouleau dans les machines à imprimer.
Fig. 1 à 4. Vues schématiques d'une machine à imprimer
Fig. 5. Plan.

gravés est percée d'un trou *i* qui sert à recevoir une broche *k*. La surface, tournée vers cette broche, de chacun des rouleaux gravés *e* est pourvue, en un point déterminé, à zéro, d'une côte ou nervure radiale *i*. On commence par amener la roue centrale au point *I* en coïncidence avec le trou *d*. On fait ensuite tourner le rouleau *e*, au moyen de sa nervure *l*, pour l'amener contre la broche *k* enfoncée dans l'une de ses portées et on assujettit ensuite l'arbre *h* du rouleau *e*. Cet arbre est, à cet effet, pourvu, à l'une de ses extrémités, d'un cône *m* qui s'engage dans un trou conique *n* de la partie h^2 de l'arbre et est fermement maintenu au moyen d'un écrou o. Par ce moyen, on assujettit en position le premier rouleau e^1 (fig. 1). On retire alors la broche *k* de la portée *g* du rouleau e^1 mis en place et on l'enfonce dans le trou que présente la portée du rouleau suivant e^2; on retire de même la broche *f* du

trou *d* et on fait alors tourner la roue centrale *b* d'une quantité suffisante pour que le trou suivant II coïncide avec le trou *d* ménagé dans le bâti fixe, pour permettre d'assujettir la roue *b* dans cette position au moyen de la broche *f*. On fait alors tourner le second rouleau e^2 de la même manière que le premier de ces rouleaux, pour amener sa côte ou nervure *l* contre la butée *k* et on l'assujettit ensuite en position de la même manière que le premier rouleau (fig. 2). On procède de la même façon pour chacun des rouleaux gravés suivants (voir fig. 3 et 4). Les nervures *l* prennent finalement, les unes par rapport aux autres, les positions montrées à la fig. 4 qui sont telles que, pendant la marche de la machine, les côtes ou nervures *l* des rouleaux e^1, e^2, e^3, e^4 viennent successivement, quel que soit le diamètre de ces rouleaux, dans la direction de ceux des rayons de la roue centrale *b* sur lesquels se trouvent les trous I, II, III, IV.

Lorsqu'un des rouleaux gravés présente des inexactitudes, toute personne inexpérimentée peut reconnaître le dessin, après que tous les rouleaux gravés ont été mis en place et assujettis de la manière décrite, et peut facilement ajuster et régler le dit rouleau au moyen du régulateur *a*. Tel n'a pas été le cas jusqu'à présent. Il n'était pas rare que les rouleaux gravés présentaient des écarts d'un demi-tour par rapport à la position correcte et qu'on ne pouvait corriger l'erreur qu'après un réglage de plusieurs heures.

Pour permettre de corriger également les erreurs que pourraient présenter les rouleaux gravés, dans la direction longitudinale de la machine, l'une des portées de chaque arbre de rouleau gravé, *h*, h^1, peut être déplacée dans la direction transversale de la machine au moyen d'un levier à bras *p* monté à pivot en *q*, s'engageant par son petit bras p^1 dans la portée g^1, et susceptible d'être amené à la position voulue sur un secteur denté *r*.

IX. — APPRETS

b) Procédés

IX *b*). **VISCOSE (Apprêts des tissus imprimés avec la —)**, par le **Dr LILIENFELD** (D. R. P. 257.459).

Les tissus tels que les étoffes, les tissages le papier, etc., imprimés ou recouverts, ou encore apprêtés en viscose, étaient jusqu'ici traités de la manière suivante : on les traitait soit à la vapeur, soit à la chaleur sèche, soit à l'eau chaude, soit aux acides seuls ou mélangés de sucre et glycérine, ou avec des acides et des sels ou avec des sels seuls (sulfate d'ammoniaque, chlorure d'ammonium, sel marin, etc.), ou avec des solutions bisulfitiques ou avec des sels de métaux lourds, ou encore aux alcools, et on les soumettait ensuite à un lavage libérant la viscose rendue insoluble des impuretés qu'elle contenait.

On a remarqué que le traitement de pareils tissus avec des sels ou sels doubles de l'aluminium ou avec des combinaisons de l'alumine solubles dans l'eau, les acides ou les alcalis constituent un progrès technique important par rapport à l'ancien procédé, car la combinaison de la viscose, ou plutôt de la cellulose ou hydrocellulose régénérée à partir d'elle, avec le tissu est plus intime, et par suite, la solidité augmentée, comme aussi le brillant et craquant des tissus préparée de cette nouvelle manière.

Dans ce procédé, les tissus, recouverts de viscose brute ou purifiée par quelqu'un des procédés ci-dessus, sont introduits soit secs, soit légèrement humides dans un bain comportant une solution de sel d'aluminium (alun par ex.). On peut ajouter à ce bain des agents fixateurs de la viscose comme des acides minéraux, ou organiques. On peut ensuite ajouter aussi à ces bains d'autres matières connues dans la pratique de la fixation de la viscose, comme des hydrates de carbone et de la glycérine. Si l'on envoie les tissus traités à la viscose dans les bains précédents, sans insolubilisation préliminaire, il faut, si les bains ne contiennent pas d'additions ayant un pouvoir fixateur pour la viscose, augmenter la teneur en combinaisons acuminiques afin d'assurer l'insolubilisation.

La durée du traitement dans le bain est variable suivant les quantités mises en œuvre ; elle dépend beaucoup, comme on vient de le dire, de l'état initial de la viscose, soluble ou non. Si l'on emploie, par exemple, une solution à 20 ou 30 % de sulfate d'alumine sans autres adjuvants, la durée d'immersion varie de 5 à 30 minutes suivant l'épaisseur de la couche désirée. De toutes façons, il faut laver ensuite soigneusement à l'eau froide, chaude, puis bouillante.

Le procédé ne s'applique pas seulement aux étoffes recouvertes ou enduites, ou apprêtées de viscose, mais aussi à des produits qui sont enduits de viscose mélangée d'autres matières, comme les couleurs, ou du sucre, de la glycérine, de l'huile pour rouge turc, du savon, etc. — D. R. P. 257.459. P. H.

IX *b*). — **VISCOSE. (Coagulation et régénération de la cellulose des solutions de —)**, par **M. J. E. BRANDENBERGER** (B. F. 457.633).

On a reconnu qu'un gaz inerte contenant 5 % et moins d'anhydride carbonique coagulait assez rapidement une couche de viscose, la coagulation étant d'autant plus rapide que la quantité d'anhydride carbonique est plus forte.

Pratiquement, on aura dans les gaz de foyer une source économique d'anhydride carbonique ; la concentration de ceux-ci variant de 5 à 15 %.

Le mode de fabrication sera donc le suivant :

S'il s'agit de la fabrication de fils ou de pellicules, le filage aura lieu dans une atmosphère constituée par des gaz de foyers convenablement purifiés. Le xanthate obtenu, soit sous forme de pellicule, soit sous forme de filaments, sera ensuite vaporisé pour obtenir sa transformation en cellulose. Les produits obtenus seront ensuite lavés et purifiés d'après les procédés connus.

S'il s'agit de couchage sur papier ou tissu : on étendra sur le support choisi, par un procédé quelconque, la solution de viscose ; le support, entraîné mécaniquement, passera dans un courant de gaz de foyer convenablement purifié, puis sous un jet de vapeur qui régénéra la cellulose. Les lavages termineront l'opération.

IX *b*). — **SOIE. (Procédé pour charger la —) par Mlle M. GUNTHER.** (B. F. 460.137).

Si on charge à l'aide de sels de titane que l'on peut se procurer avec une facilité relative dans l'industrie, comme par exemple le chlorure ou le sulfate, on voit alors que la fibre prend une coloration jaune qui, après que le titane s'est transformé sur la fibre en phosphate ou en silicate, s'affaiblit à vrai dire mais n'en demeure pas moins toujours nettement marquée. Il n'y a pas lieu, pour le moment, d'examiner d'une façon très approfondie si cette coloration de la fibre est due à une souillure des sels de titane ou si elle constitue la coloration propre du titane.

Les sels de titane simples, comme par exemple le

chlorure de titane, présentent encore l'inconvénient de s'hydrolyser fortement dans une solution aqueuse. Il en résulte une séparation, suivant les conditions dans lesquelles est faite l'expérience, des quantités considérables d'acide libre qui exercent une action préjudiciable tant sur la quantité absorbée par la fibre (par conséquent sur le degré de chargement) que sur l'attaque de la fibre. Lorsqu'on emploie des combinaisons complexe du titane, ces inconvénients se font moins sentir.

L'auteur ajoute aux sels de titane d'autres sels.

Si, par exemple, on choisit les proportions de titane et d'étain, de manière à avoir, en oxydes, 80 % de titane et 20 % d'étain, on obtient alors, après le chargement, des fibres blanches et un, degré de chargement qui est bien supérieur à celui que l'on obtient avec le chargement au titane pur.

Il va de soi que les proportions de titane par rapport à l'étain peuvent varier dans des limites très étendues. Il y a lieu de signaler que, lorsqu'on modifie le rapport du titane à l'étain, il y a également lieu de modifier parfois la concentration de la solution d'agent de chargement pour obtenir les conditions les plus favorables. Quelques essais permettent toutefois d'obtenir facilement ce résultat.

L'addition de zirconium exerce sur les sels de titane la même action que l'addition d'étain. Il en est de même des mélanges de titane, d'étain et de zirconium. Si on prend par exemple, en oxydes, un mélange de 55 % de titane, de 35 % d'étain et de 10 % de zirconium, on obtient une fibre d'un beau blanc. Il n'y a pas que les sels d'étain et de zirconium qui améliorent l'effet du chargement au moyen de titane, mais aussi l'addition de terres rares ou de mélanges de ces terres. Lorsqu'on fait usage de sels de cérium purs, par exemple, on sait fort bien que la soie se charge en prenant une coloration jaune foncé. Si on prend, par exemple, un mélange de titane et de cérium, on voit que, avec un mélange de 20 % d'oxyde de titane et de 80 % d'oxyde de cérium, par exemple, la couleur devient bien plus claire et le degré de chargement s'améliore.

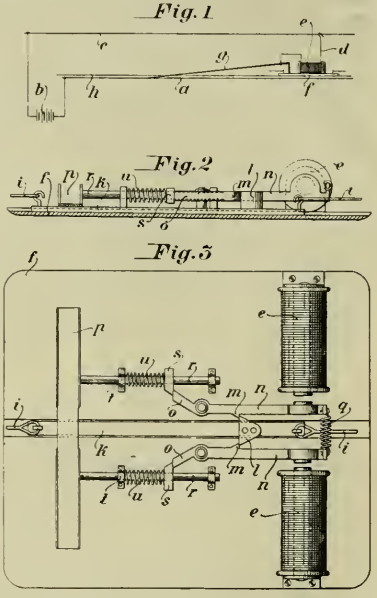
Les résultats sont encore meilleurs lorsqu'on emploie des mélanges de sels de titane et des mélanges de terres rares, tels qu'on les obtient, dans l'industrie, sous la forme de produits résiduels. Le mélange se compose alors de cérium, de didyme, de lanthane et de titane. Malgré cela il reste toujours encore une légère coloration.

c) Machines et Appareils

IX *c*). **VELOURS (Dispositif pour débrayer le chariot porte-rasoirs dans les machines à couper le poil du —)**, par M. **R. THEUMER** (B. F. 456.1'0).

Dans le mode d'exécution représenté, on admet que la surface de la table sur laquelle est guidé le tissu est garnie d'un revêtement formé d'une matière conductrice de l'électricité, ou bien qu'elle est rendue conductrice par quelque autre moyen. Cette surface *a* est reliée, comme le montre la figure 1, à l'un des pôles d'une pile *b*, dont l'autre pôle est relié à un conducteur *c* s'étendant sur toute la longueur du tissu étendu. Sur ce conducteur peut glisser le balai *d* relié à l'électro-aimant *e* du chariot porte-rasoirs *f* ; l'autre extrémité de l'enroulement de l'électro-aimant est reliée au rasoir ou rabot *g*. Lorsque la pointe du dit rasoir vient, comme le montre la fig. 1, à traverser le tissu *h*, elle arrive au contact de la surface conductrice *a*, ce qui a pour effet de fermer de circuit et de faire entrer en action l'électro-aimant servant à actionner le dispositif de débrayage (non représenté sur la fig. 1).

Dans le mode l'exécution représenté sur les fig. 2 et 3, le chariot porte-rasoirs *f* est muni de deux électro-aimants *e* montés sur le même circuit et se faisant face des deux côtés du dispositif de tirage à corde *i*. Ce dernier agit sur une sorte de gouttière *k* portant une pièce *l* dont les côtés antérieurs s'appuient sur des saillies *m* en forme de talon, ménagées sur deux leviers doubles *n*, montés, des deux côtés du dispositif de tirage à corde, de manière à pouvoir pivoter. Le bras *n* de ces leviers (bras formant armature pour les électro-aimants) porte les talons *m* mentionnés plus haut, tandis que l'autre bras o pousse en avant la gouttière *p* qui porte le rasoir ou rabot. Les deux extrémités postérieures des leviers *n* tendent à se rapprocher l'une de l'autre sous l'action d'un ressort *q* et assurent de cette manière l'embrayage du dispositif de tirage à corde avec le chariot porte-rasoirs.



Dispositif pour débrayer le chariot porte-rasoirs dans les machines à couper le poil du velours.

La gouttière, qui reçoit le rapport du rasoir et qui peut se déplacer sur le chariot porte-rasoir *f*, est munie de deux boulons de guidage *r*, portant chacun une butée *s*. Entre la butée *s* et la pièce de guidage *t* est disposé en ressort *u*. Lorsque (comme le montre la figure 3), le chariot porte-rasoirs est poussé en avant, les ressorts *u* sont comprimés ; la position du rasoir est assurée par les extrémités o des leviers, prenant appui sur les butées *s*.

Si la pointe du rasoir *g* vient à traverser le tissu *h*, le contact est établi, les électro-aimants *c* sont excités et attirent les extrémités formant armature des leviers *n* ; ces extrémités se déplacent contre l'action du ressort *q*. Les talons *m* dégagent alors la pièce *l* du dispositif de tirage à corde *i*, ce qui a pour effet d'interrompre le mouvement d'avancement du chariot *f*.

L'oscillation des leviers, sous l'action de l'attraction

par les électro-aimants, dégage les bras *o* des butées *s* des boulons ou tiges de guidage *r*, ce qui a pour effet de faire rentrer en action les ressorts *u* qui, en se détendant, ramènent vivement en arrière la gouttière *p* portant le rasoir ; la pointe du rasoir est ainsi écartée du tissu et le danger de coupure se trouve entièrement supprimé.

IX. *c*). SECHAGE. — **SECHOIRS MECANIQUES. (Dispositif pour charger et décharger les tissus dans les —)**, par M. **BRUNO-SCHILDE** (B. F. 458.305).

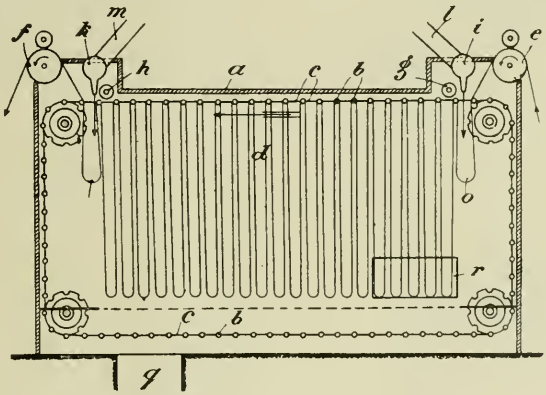
Pour le séchage de certaines espèces de tissus, on ne pouvait pas utiliser jusqu'à présent les séchoirs mécaniques à suspension de construction connue parce qu'ils donnaient naissance à des difficultés aux points de chargement et de déchargement du séchoir. Cet inconvénient se faisait sentir surtout pour les articles à bords latéraux étroits par exemple pour les velours et les pluches et dans les articles fortement apprêtés, dans les tissus de toile et de coton.

La structure des lisières étroites est en effet toute autre que dans les tissus larges ordinaires, ce qui à pour conséquences que le changement de longueur qui se produit lors du traitement par voie humide préalable au séchage, est plus ou moins grand dans la partie large que dans les filières. C'est là ce qui donne naissance aux difficultés que l'on rencontre d'abord lors du chargement dans les séchoirs mécaniques. Les lisières du tissu que l'on doit charger par plis dans le séchoir, se posent latéralement, s'enroulent, et produisent pendant le chargement de chaque pli, une torsion de ce pli. Pour les tissus de nature sensible, tels que les velours, cette torsion donne naissance à des points de compression que l'on ne peut plus faire disparaître ou que l'on ne peut faire disparaître que difficilement après le séchage.

Le même phénomène se reproduit lors du retrait des tissus. Les lisières enroulées dont la résistance à la pliure des tissus est encore considérablement plus forte après qu'avant le séchage provoque des torsions encore considérablement plus fortes que lors du chargement ; il en résulte encore une fois la formation de faux plis longitudinaux dans le corps de l'étoffe et un enroulement oblique du tissu sur les rouleaux.

Les articles fortement apprêtés sans lisière, que l'on a peut être pu charger sans difficultés dans le séchoir, présentent les mêmes difficultés lors du déchargement, que les articles à lisière. L'apprêt, généralement de l'amidon, donne au tissu séché une grande résistance, c'est-à-dire une résistance au pliage. Il s'ensuit que, lors de la décharge, il se produit dans la pliure des faux plis très prononcés ou des torsions qui ont les mêmes conséquences que dans les tissus à lisière.

Le dessin représente en élévation schématique et en coupe longitudinale, un séchoir mécanique à suspension, muni de ce dispositif. Dans une chambre de séchage *a* sont disposées des chaînes transporteuses sans fin *c* très rapprochées des parois latérales et assemblées entre elles par des tiges transversales *b*; elles se meuvent dans le sens de la flèche *d*. Par dessus les tiges *b* pend, en plis, la pièce de tissu à sécher. L'entrée dans le séchoir de ce tissu, et sa sortie sont facilités par des *e* et *f* qui tournent dans le sens indiqué par les flèches avec une vitesse angulaire réglée de façon à introduire dans le séchoir exactement la quantité de tissu nécessaire à la formation d'un pli, pendant le temps que les chaînes de transport *c* se déplacent d'une section égale à l'écartement entre deux tringles *b*.



Dispositif pour charger et décharger les tissus dans les séchoirs mécaniques

Deux cylindres mobiles *g* et *h* exercent sur les tiges *b* une pression qui a pour but que le tissu, à l'extrémité d'admission, s'applique sur les tiges exactement au moment voulu pour commencer un nouveau pli et pour que l'avant dernier pli soit retenu à l'extrémité de décharge jusqu'au moment où le dernier pli aura été complètement entraîné.

Au-dessus des endroits où le tissus est chargé et déchargé, c'est-à-dire au-dessus du pli qui se forme et au-dessus du pli qui se défait, il est disposé des tubes *i* et *k* munis d'étroites fentes de soufflage dirigées vers le bas. Une soufflerie, non représentée, chasse de l'air à travers le tube *l* et le tube *m* dans les tubes *i* et *k* ; cet air soufflant alors avec une grande vitesse dans la poche formée par le pli, gonfle ces plis. De cette manière, la formation de faux plis aux points *o* et *p* est évitée.

L'aération de la chambre *a*, qui est nécessaire pour le séchage, s'effectue généralement par des ca-

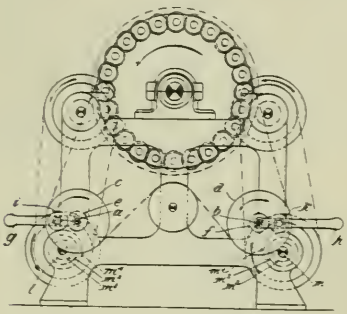
naux spéciaux q et r. Pour ne pas abaisser la température dans la chambre, et ne pas nuire ainsi au séchage, on injectera de préférence de l'air chaud par les tubes i et k.

IX c). — **LAINAGE. Commande pour les machines à lainer**, par M. **PAUL KLUG** (B. F. 459.009).

Sur les arbres a et b décalés par rapport à l'axe du tambour sont agencés, déplaçables par ressort et rainure à chaque extrémité, des disques de commande c et d et les roues dentées e et f.

Ces roues dentées e et f sont guidées par les leviers

Fig. 1.



Pl. unique

Fig. 2.

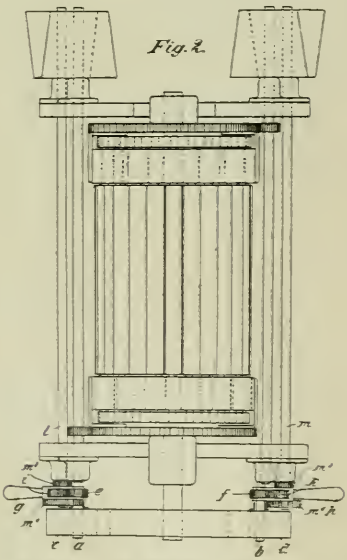


Fig 1. Vue de côte d'une machine à lainer. — Fig. 2. Plan

g et h de chaque côté et peuvent, par l'intermédiaire de roues dentées semblables i et k portées par le levier g, être mises en prise avec les roues dentées m', m^2, m^3 de diamètre différent, des arbres l et m servant à la commande de la série de cylindres à lainer.

Après que par le déplacement correspondant et par la position des leviers g et h les roues dentées i et k sont embrayées avec l'une des roues dentées m', m^2, m^3, les arbres de commande reçoivent le nombre de tours désiré, de sorte que la vitesse des cônes n'est pas seulement modifiable par le déplacement de la courroie, mais aussi par l'action du dispositif intermédiaire mentionné.

Sur les roues dentées m', m^2, m^3 il en est une qui a des dimensions telles, qu'elle produit la commande des cylindres à lainer, qui ne laine plus, mais qui produit en réunion avec les cylindres contre-parties le feutrage sur les mèches de laine.

IX c). — **BAS (Sécheurs pour — et articles de bonneterie)**, par la **PHILADELPHIA TEXTILE MACHINERY Cy** (B. F. 453.714).

En se référant aux fig. 1, 2 et 3 : 1 est la base de la machine montée sur des pieds de grandeur et de force appropriées comme cela est clairement représenté. Au-dessus de la base 1 se trouve la chambre de séchage. La base de la chambre de séchage est de préférence inclinée, comme représenté. 3, 3 sont des serpentins de vapeur logés dans la section de chauffage de la chambre de séchage. Cette section de chauffage est séparée de la section de séchage par une cloison 4 et cette cloison est munie d'une ouverture dans laquelle est monté un ventilateur 5 commandé par un arbre 6, de sorte que l'air chaud circule dans les deux chambres.

Dans les parties inclinées des parois de la chambre de séchage 2 sont pratiquées des ouvertures verticales 7, sur chaque côté desquelles se trouvent, dans le présent exemple, des guides arrondis 8 destinés à diriger les formes quand elles pénètrent dans les ouvertures. En disposant ces ouvertures de façon à ce qu'elles soient étroites, il ne s'échappe que très peu d'air chaud de la chambre de chauffage.

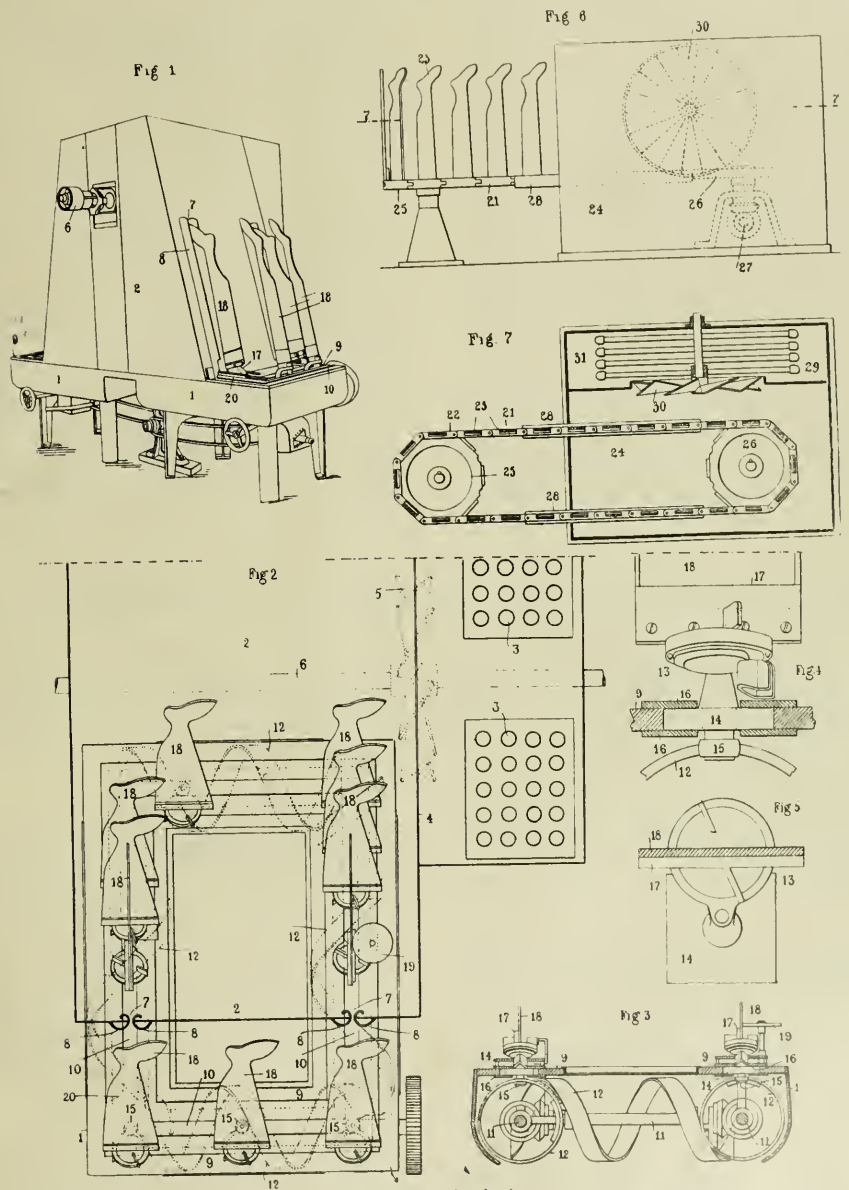
La table 9 constituant le sommet de la base 1 comporte une ouverture quadrangulaire 10 et au-dessous de la table se trouvent quatre arbres 11 engrenant les uns avec les autres comme représenté, de manière à tourner ensemble et sur ces arbres sont montées des cames en hélice 12.

La came transversale avant produit le déplacement des formes sur la partie antérieure de la table, tandis que la came longitudinale située du côté gauche, dans le présent exemple, les fait pénétrer dans la chambre de séchage par les fentes 7 ; la came transversale intérieure produit le déplacement des formes à l'intérieur de la chambre de séchage et la came longitudinale située du côté droit produit le déplacement des formes pour les faire sortir de la chambre de séchage par les fentes et les amener dans une position dans laquelle l'opérateur peut enlever les bas qu'elles supportent.

On doit noter que les cames longitudinales sont interrompues sur une partie de la longueur des arbres 11 de telle sorte qu'après que les formes ont pénétré dans la chambre de séchage, elles sont abandonnées par les cames et s'accumulent, de sorte quelles peuvent demeurer dans le sécheur un temps convenable, ce qui permet de réduire les dimensions de la chambre de séchage. La progression des formes jusqu'à la came en hélice perpendiculaire à la précédente est assurée par la poussée des unes contre les autres des formes qui s'accumulent. Les extrémités des cames qui sont situées à angle droit les unes des autres, sont conformées de telle sorte que quand une came amène une forme en un certain point, une autre came enlève la forme latéralement de sa position, une came

cependant maintenant la forme jusqu'à ce que l'autre came soit entree en prise avec elle d'une manière convenable ; de sorte que les formes sont en tout temps sous le contrôle des cames.

Les supports 13 des formes sont faits, comme cela est clairement représenté dans les fig. 4 et 5. Chaque support comporte une base 14 de laquelle fait saillie une oreille munie d'un galet 15 ou d'un goujon qui



Appareil pour sécher les bas.

Fig. 1. Vue perspective d'un appareil double. — Fig. 2. Coupe horizontale. — Fig. 3. Coupe 3.3. — Fig. 4 et 5. Détails d'une forme. — Fig. 6. Appareil simple à chaîne sans fin. — Fig. 7. Coupe 7.7.

entre en contact avec les différentes cames 12. Les bases des supports se déplacent dans des guides 16 de la table 9 et les cames font avancer les supports dans les guides.

Sur le support 13 se trouve un second support de préférence incliné et sur ce dernier est monté de manière à pouvoir pivoter, un bloc 17 ayant une nervure en saillie sur laquelle la forme supportant le bas 18 est fixée. La forme 18 reçoit de préférence une forme inclinée, comme représenté dans la fig. 1, pour permettre à l'opérateur de placer plus facilement un bas sur la forme avant que celle-ci traverse la chambre de chauffage. En faisant tourner la forme sur le support, celle-ci peut se présenter de côté à l'opérateur, qui place le bas sur la forme et cela est avantageux parce qu'on a remarqué qu'un bas peut être placé sur la forme plus facilement et avec plus de précision quand celle-ci est dans cette position oblique.

Sur le bloc rotatif 17 se trouvent deux ailettes et sur la face inférieure du support se trouve une saillie rainurée. Après que les bas ont été séchés et avant qu'ils aient été repoussés au dehors par la fente 7 pratiquée dans les parois de la chambre de séchage, les formes doivent être tournées de manière à se présenter aux fentes 7 par leur côté et ceci est réalisé au moyen d'un disque 19, qui dans le présent exemple est placé à l'intérieur du sécheur de manière à pouvoir entrer en contact avec la partie inférieure des formes supportant les bas, ce qui fait tourner la forme à angle droit et lui permettra ainsi de passer dans la fente.

Dans le but de présenter la forme latéralement à l'opérateur, on fixe au guide fixe de la table une languette qui entre en prise avec l'une des ailettes du bloc 17 et comme chaque support en se mouvant dépasse cette languette, celle-ci fait tourner les différentes formes à angle droit comme représenté dans la fig. 2.

Dans les fig. 6 et 7 on a représenté une variante dans laquelle on substitue aux supports séparés actionnés par une came ou d'aurres moyens, une chaîne sans fin 21. La chaîne est constituée par une série de maillons 22 accouplés ensemble et chaque maillon supporte une forme 23. 24 est la chambre de séchage et la chaîne passe sur une première roue dentée 25 située à l'extérieur de la chambre de séchage et sur une seconde roue dentée 26 située à l'intérieur de la dite chambre ; cette dernière roue est commandée au moyen d'un arbre 27. Des guides 28 maintiennent les formes dans une position verticale et sont arrêtés de préférence près de l'extrémité de la roue dentée 25, de sorte que l'opérateur peut faire fléchir la chaîne et incliner les formes, s'il le désire, quand il place les bas sur celles-ci ou quand il les enlève. La chambre de séchage comporte deux compartiments séparés par une cloison 29 et dans une ouverture pratiquée dans la cloison se trouve un ventilateur 30 et dans l'un des compartiments est situé un serpentin de chauffage 31.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 10 DÉCEMBRE 1913

II. — PRODUITS CHIMIQUES

b). *Minéraux*

Procédé de fabrication d'eau oxygénée [HENKEL] (B. F. 456.796 du 17 avril-4 septembre 1913).

(Voir *Rev. du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, janvier 1914).

Procédé de préparation d'eau oxygénée pure et à haut degré de concentration à partir d'un peroxyde alcalino terreux [BARYUMOXYD GESELL] (B. F. 458.158 du 30 avril-4 oct. 1913).

(Voir *Rev. du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, janvier 1914).

c) *Organiques*

Moyen de protection des objets en fer contre la rouille [H. HANEMANN et F. HANEMANN] (B. F. 458.283 du 23 mai-7 octobre 1913).

On recouvre les objets d'une couche de nitrure de fer.

Procédé de fabrication d'un enduit coloré résistant aux intempéries pour matériaux de revêtement et de recouvrement [POSNANSKY et STRELITZ] (B. F. 459.344 du 17 juin-3 nov. 1913).

Emploi de poix de stéarine « montanvachs » et d'une matière colorante.

Procédé pour le raffinage de la gomme laque et des laques analogues ou associées [H. CASSARD] (B. F. 459.458 du 19 juin-6 nov. 1913).

Procédé de préparation des nitro arylamines de l'acide 2. 3 oxynaphtoïques [CHEM. FAB. GRIESHEM-ELEKTRON] (B. F. 458.953 du 7 juin-23 oct. 1913).

On chauffe le 2. 3. oxynaphtoïque avec des nitroarylamines avec un deshydratant dans un liquide neutre. Ex. : 2. 3. oxy-naphtoïque + *m*-nitraniline, à 60-70° C dans du toluène, on ajoute en remuant du trichlorure de phosphire.

Produit préservateur contre les oxydations [E. GUINE-LACOTTE] (B. F. 459.621 du 24 juin-10 nov 1913).

Mélange de suif, de cire et de coaltar.

Procédé de préparation d'un acide amino anthraquinone sulfo [CHEMISCHE FAB. GRIESHEM ELEKTRON] (B. F. 460.048 du 4 juillet-21 nov. 1913).

On chauffe dans le vide, à 220-250° C la 2 amino anthraquinone avec 50 % sulfurique monohydraté et 35 % d'eau.

Nouveau dérivés 2 méthylanthraquinoniques chlorés [ACT. GESEL. F. ANILIN FABRIK] (B. F. 460.432 du 16 juillet-2 déc. 1913).

En présence d'iode, la chloruration de la 2 méthylanthraquinone par le chlorure de sulfuryle s'effectue dans le noyau.

Production de β-γ-diméthyl-σ-butadiène [BADISCHE] 1er add. 17.496 du 14 avril 20 sept. 1913 au B. F. 417.275).

On chauffe sous pression réduite avec des catalyseurs.

Procédé de production de diolefine [BADISCHE] (1r add. 17.511 du 11 mars-2 oct. 1913 au B. F. 434.586).

On chauffe sous pression réduite avec des catalyseurs.

Procédé de production synthétique du dinitroglycol et du glycol éthylique [E. JOLICARD] (B. F.

456.456 du 18 juin 1912-27 août 1913).

On part de l'acétylène purifié que l'on traite par le sulfurique.

Procédé de fabrication d'anhydrides des acides gras non saturés à poids moléculaire élevé et de leurs produits d'addition halogène et transformation de ces corps en amides et uréides [Soc. ind. chim.] (B. F. 456.571 du 21 juin 1912-29 août 1913).

Aldéhydes et acides carboxyliques de la série anthraquinonique [Act. gesel. f. aniline fabrik] (B. F. 456.768 du 16 avril-4 sept. 1913).

Oxydation par le peroxyde de manganèse, en présence d'acide sulfurique.

Procédé de traitement de corps gras et d'huiles pour la fabrication d'acides gras et de la glycérine [E. Twitchell] (B. F. 456.956 du 22 avril-9 sept. 1913).

Procédé pour la fabrication des phénols polyvalents à partir des produits de substitution chlorurés des hydrocarbures aromatiques [C. H. Terley et C. Matter] (B. F. 458.136 du 23 avril-3 oct. 1913).

On chauffe à 300-350° C, avec de l'eau, les hydrocarbures aromatiques chlorés.

Procédé de préparation des dérivés des acides 6 méthyl 2 phénylchinoline 4 carbonique et 8 methoxy 2 phénylchinoline 4 carbonique [Chem. fab. v. Schering] (B. F. 458.162 du 3 mai-4 oct. 1913).

Procédé de préparation de propylène en partant de l'acétylène et du méthane [A. Heinemann] (B. F. 458.397 du 27 mai-9 oct. 1913).

Procédé de préparation synthétique de la glycérine [A. Heinemann] (B. F. 458.398 du 27 mai-9 oct. 1913).

On traite par le chlore le propylène obtenu par l'union de l'acétylène et du méthane. Le propane dichlore est transformé en chlorure de propényle et celui-ci en propane trichloré ; ce dernier corps chauffé avec l'eau donne la glycérine.

III. — MATIERES COLORANTES

b). Minérales

Procédé pour la fabrication des couleurs à l'huile [H. Steinherz et F. von Schaller] (B. F. 460.296 du 19 avril-27 nov. 1913).

On traite sous pression dans un pétrisseur ou dans un moulin, une émulsion de colorants, un siccatif et une bakèlite liquide .

c). Organiques naturelles

Procédé de préparation industrielle d'une matière colorante inoffensive applicable aux produits alimentaires et autres [P. D. Jacquemin] (B. F. 460.441 du 5 oct. 1912-2 déc. 1913).

On extrait par l'acétone, les acides œnoliques des lies de vin. Les acides isolés sont sulfonés.

§ *d). Organiques artificielles*

AZOIQUES. — **Procédé de production de matières colorantes disazoïques** [Chem. fab. Griesheim-Elektron] (1re add. 17.668 du 27 mars-27 oct. 1913 au B. F. 444.608).

Combinaison des tétrazoïques des p-diamines avec les arylamides du 2-3 oxynaphtoïque. Les couleurs formées teignent les écheveaux de coton en nuances foncées et solides allant du bleu au noir.

Procédé de fabrication de colorants jaunes [Meister] (B. F. 459.468 du 19 juin-6 nov. 1913).

Combinaison des dérivés tétrazoïques du diamino triphénylméthane avec le pyrazol ou ses dérivés.

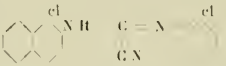
Les colorants formés teignent en jaune pur verdâtre la laine et la soie, la nuance est solide au foulon.

COLORANTS SULFURES. — **Procédé pour la production de colorants sulfurés jaunes et bruns pour coton** [L. Cassella] (B. F. 460.256 du 30 sept. 1912-27 nov. 1913).

On chauffe, avec du soufre, à 180-250° C du diacétyl diaminocarbazol et de la benzidine. Le colorant obtenu teint le coton en jaune solide au chlore.

INDIGO. — **Procédé de production de nouvelles couleurs teignant sur cuve et de nouveaux produits intermédiaires destinés à y être employés** [F. Bayer] (B .F. 459.628 du 28 juin-10 nov. 1913).

On traite par le chlorure d'aluminium, l'alpha-alpha dichloro-bêta à hydrocyano carbodinaphtalimide :



obtenu par l'action de SO^2 Cl^2 sur le bêtahydrocyanocarbodinaphtylimide.

Le produit formé saponifié, donne la 1. chloro 2-3 naphtisatine.

PHTALEINES. — **Nouveaux colorants verts tirant sur mordants et procédé pour leur fabrication** [L. Durand-Hucuenin] (B. F. 459.681 du 25 juin-11 nov. 1913).

En traitant le sulforodol (diéthylamino *m.* oxy. benzoylbenzoïque et pyrogallodisulfo par du sulfurique à 20-25 % SO^3, à 150-155° C, on obtient un nouveau colorant qui teint en vert la laine chromée.

ANTHRACENE. — **Procédé de production de produits de condensation de la série de l'anthraquinone** [F. Bayer] (B. F. 459.043 du 9 juin-24 oct. 1913).

On traite les amino anthraquinones contenant au moins un groupe amino en bêta par du sulfure de carbone en présence d'un dissolvant indifférent, avec la béta-aminoanthraquinone en milieu pyridine, on obtient après 24 heures d'ébullition un colorant teignant le coton sur cuve en nuance jaune orangé.

Procédé pour la production d'anthraacridone halogénés [Badische] (B. F. 459.105 du 11 juin-28 oct. 1913).

Les 1-arylaminoanthraquinones ayant un groupe méthyle en ortho du groupe iminogène, traitées par les halogènes en solvant nitro-benzène, se transforment en anthraceridones halogénées.

Les produits obtenus fournissent des cuves teignant le coton en nuances solides

Nouveaux composés chromiques d'acides oxy-anthraquinone-sulfoniques et leurs applications en impression et pour la production de laques [Badische] (1re add. 17.515 du 17 mars-2 oct. 1913 au B. F. 451.503).

Au lieu des oxyanthraquinones sulfoniques on part de colorants azoïques chromatables, renfermant des groupes hydroxyle et sulfonique, par exemple ceux dérivés des *o*-amiophénols ou naphtols et renfermant des radicaux de salicylique.

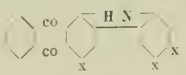
Les composés chromatiques obtenus se prêtent, comme ceux du brevet principal à l'impression des tissus ; la fixation est meilleure et la solidité plus grande que si

l'on emploie directement les colorants additionnés de sels chromiques.

Avec la 1-anilido 2-méthylanthraquinone chauffée à 160° C, et le chlore en présence d'un peu d'iode, on a un colorant teignant le coton sur cuve en violet.

Fabrication de nouveaux dérivés halogénés de la série carbazanthraquinonique et leur transformation en nouveau colorants teignant sur cuve [Soc. Ind. chim.] (B .F. 459.143 du 27 août 1912-28 oct. 1913).

Le chlorure de phtalyle agit en présence de chlorure d'aluminium sur les carbazols polyhalogènes en fournissant soit directement des dérivés carbazanthraquinoniques sont des corps qui par les agents de condensation (sulfurique) se transforment en dérivés carbazanthraquinoniques. Ces dérivés sont employés comme colorants ou comme matières premières



que l'on condense avec des amines, aminoquinones, aminoacides, etc.

NECROLOGIE

CHARLES LAUTH

Charles Lauth est mort subitement le vendredi 5 décembre 1913, à l'âge de 77 ans, à Nice, où il s'était rendu pour sa santé, qui, depuis quelques années, laissait à désirer. Avec lui disparaît un des fondateurs de l'industrie française des matières colorantes que ses belles découvertes avaient contribué à fonder.

D'origine alsacienne, Charles Lauth fit ses études de chimie à Strasbourg, dans le laboratoire de Gehrardt dont il devint le préparateur. Puis il vint à Paris au Conservatoire des Arts-et-Métiers, dans le laboratoire de Persoj, dont il fut le préparateur-adjoint. Son premier travail sur la murexide date de l'année 1856. Il consacra plusieurs années à l'industrie et fonda ensuite un laboratoire particulier où il fit ses principales découvertes, jusqu'en 1879, année où il fut appelé, par le ministre Jules Ferry, à la direction de la Manufacture nationale de Sèvres. Il conserva cette fonction jusqu'en 1887 et exécuta, pendant cette période, une série de travaux intéressants sur la porcelaine. Après sa démission, il reprit ses travaux sur les matières colorantes artificielles et publia divers mémoires.

A la mort de Schützenberger, il lui succéda comme directeur de l'Ecole municipale de physique et de chimie qu'il avait contribué à fonder. Il se démit de ses fonctions en 1906, pour des raisons de santé. Charles Lauth était commandeur de la Légion d'honneur, membre du Conseil de perfectionnement du Conservatoire des Arts-et-Métiers, de celui de l'Ecole de physique et de chimie de la ville de Paris, administrateur honoraire de la Manufacture nationale de Sèvres, administrateur de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, etc.

***

Les premiers travaux de Lauth portèrent sur l'obtention de la fuchsine par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'aniline dans *un appareil à reflux* (1859) ou de l'acide nitrique (avec Depoully en 1860), ou encore par l'action de la nitrobenzine et du protochlorure d'étain. Puis vinrent les recherches sur la diméthyl-aniline qui le conduisirent à la découverte de cette magnifique couleur violette qui reçut le nom de violet de Paris et dont la préparation industrielle fut brevetée par Pourrier et Chappal, en 1866 ; (brevets français 71.970 et 72.561).

En collaboration avec Grimaux, Lauth entreprit en 1866 l'étude des dérivés halogènes du benzyle et en particulier du chlorure, ce qui leur permit d'arriver à une préparation pratique très intéressante de l'aldéhyde benzoïque. L'oxydation de la benzylaniline réalisée en collaboration avec Bardy (1871) lui fit découvrir à une nouvelle couleur verte, le vert de Paris.

Quelques années auparavant (1868), il avait obtenu un autre vert par méthylation du violet de Paris.

Enfin il découvrit encore un troisième vert par l'action de l'hyposulfite de soude sur le bleu à l'aldéhyde ; ce vert, par lui-même peu intéressant, l'amena en 1876 à la découverte d'un violet, appelé, par la suite, *violet Lauth*. C'était le premier terme d'une nouvelle classe de colorants renfermant du soufre qui, sous le nom de thionines, devait acquérir une si grande importance industrielle.

A côté de ses recherches sur les matières colorantes, Lauth en fit d'autres sur leurs applications, comme par exemple, son procédé, en collaboration avec Depoully, pour la fixation, sur le coton, des couleurs de murexide. Mais ce qu'il faut citer surtout, c'est son procédé d'application du noir d'aniline au sulfure de cuivre, sur tissus de coton. Ce procédé est un des plus marquants qui ait paru dans le domaine de l'impression, depuis un demi-siècle.

Ce rapide exposé, forcément incomplet, permettra cependant de se faire une idée de l'esprit chercheur et inventif de Charles Lauth et de la grande activité qu'il déploya pendant sa longue carrière. La fortune et les honneurs étaient venus récompenser son fécond labeur et ce fut justice. Trop de chercheurs ont connu l'infortune pour ne pas se réjouir des succès que connut Charles Lauth. L'œuvre de sa vie honore notre pays, elle a contribué à sa grandeur par toute une série de belles découvertes, aussi fructueuses pour la science que pour l'industrie.

L. L.

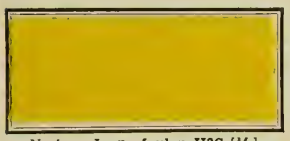
Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Lille. — Imp. G. Sautai

N° 1. — Bleu erganone 3G [*B.*].

N° 2. — Bleu erganone B [*B.*].

N° 3. — Gris erganone B et Jaune ergane R.



N° 4. — Jaune foulon H3G [*M.*].

N° 5. — Violet erganone R [*B.*].

N° 6. — Jaune foulon HG (2 %) [*M.*].

N° 7. — Jaune solide pour drap GR [*I. C.*].

N° 8. — Catéchine Columbia O (2 %) [*A.*].

N° 9. — Jaune hélindone RN pâte [*M.*].

N° 10. — Catechine Columbia R (2 %) [*A.*].

N° 11. — Brun thioxine 2GR [*O.*].

N° 12. — Catéchine Columbia G (2 %) [*O.*].

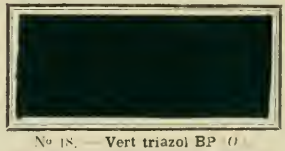
N° 13. — Rouge solide pour drap 2B (3 %) [*I. C.*].

N° 14. — Rouge solide pour drap 8B (3 %) [*I. C.*].

N° 15. — Orangé solide au chrome R (2 %) [*I. C.*].

N° 16. — Vert triazol GP [*O.*].

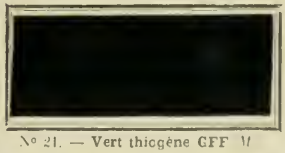
N° 17. — Vert triazol 2G [*O.*].



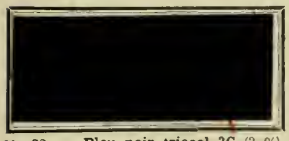
N° 18. — Vert triazol BP [*O.*].

N° 19. — Vert thiogène BFF [*M.*].

N° 20. — Auronal olive 2B (6 %) [*W. I. M.*].



N° 21. — Vert thiogène GFF [*M.*].



N° 22. — Bleu noir triazol 3G (3 %)

N° 23. — Catéchine Columbia 3B (2 %) [*A.*].

N° 24. — Bleu noir tolaylène RR (3 %) [*O.*].

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 205. — Tome XVIII — 1er Janvier 1914

SUR QUELQUES PROCEDES POUR METALLISER ET IRISER LES MATIERES TEXTILES

par M. Henri SILBERMANN

Dans le choix des moyens de métallisation, on doit considérer, en première ligne, si le procédé doit s'appliquer aux fils ou aux tissus, ces derniers exigeant un degré tout différent de finesse de la poudre métallique et une matière collante spéciale, qui ne doit donner aux tissus aucune rigidité. Les résines, par exemple, ne conviennent que pour les fils ou pour les dentelles, passementeries, qui ne comportent pas de surfaces tombant en plis.

Parmi les méthodes de métallisation des textiles, les procédés directs (application simultanée du métal avec l'agglutinant), sont différents de ceux qui appliquent d'abord l'agglutinant sur le textile, sur lequel on applique ensuite la poudre métallique. Viennent ensuite les procédés immédiats, c'est-à-dire ceux qui appliquent l'enduit sans recouvrement préalable du textile, et les procédés à double reprise, c'est-à-dire ceux qui empêchent la diffusion de l'enduit dans la fibre propre, dans le but de rendre la fabrication plus économique. Nous allons décrire quelques exemples de ces différentes méthodes.

Le procédé le plus simple consiste à incorporer la poudre de bronze dans une solution de caoutchouc ; cette méthode, cependant, ne se prête qu'aux tissus grossiers. D'après un procédé dû à Wickel (1901), on fait dissoudre des résines dans l'éther ou l'alcool et on enduit les fils, qui sont ensuite séchées par un courant d'air ; après un court trajet, il reste, sur la surface des fils, une pellicule presque sèche de la résine qui constitue la matière collante et agglutinante pour les poudres métalliques appliquées ensuite. Pour raviver le pouvoir collant de la couche, on la réchauffe en appliquant la poudre métallique chaude. Le métal réchauffé se trouve enveloppé par la résine et devient par là inattaquable à l'air et à l'humidité, on enlève par brossage le superflu de la poudre et on soumet les fils au polissage. Ce procédé se distingue en ce qu'il exige des proportions minimes de bronze. Les fibres enduites manquent cependant de souplesse, ce qui fait que le procédé ne se prête qu'aux fils et non aux tissus d'une texture serrée.

Parmi les procédés à double reprise il faut citer celui de Ernot (1898), applicable surtout aux dentelles, aux tissus à jour. On dissout 1 kgr. de caoutchouc dans 15 kgr de tétrachlorure de carbone, on filtre et fait bouillir avec une quantité égale d'huile de lin et d'essence de térébenthine. On applique la solution à chaud sur le tissu, qui devient translucide et semblable à du parchemin. La poudre de bronze délayée dans une solution diluée de caoutchouc dans du tétrachlorure de carbone, est appliquée ensuite sur le tissu préparé comme indiqué ci-dessus. Le métal se combine avec celle-là d'une façon solide, sans s'infiltrer dans la fibre. On calandre pour le finissage.

La plupart des procédés actuels emploient des solutions de pyroxyline comme agglutinant. Une préparation à bronzer inoxydable contient par exemple 10 parties de pyroxyline, 90 parties d'éther acétoacétique (ou d'éther acétique, d'acétate d'amyle, d'éther méthylique, de l'acide benzoïque) et 25 parties de la poudre métallique. Le procédé direct de Reuhl (1905) emploie un pulvérisateur pneumatique à air froid et sec et un mélange composé de :

Solution *A* : 0,6 kg de pyroxyline dans 10 litres d'acétate d'amyle ;

Solution *B* : 4,8 kg. de laque en écailles (gomme laque) sèche dans 10 litres d'alcool méthylique.

On prend 8 litres de la solution *A* et 1 litre de la solution *B* et on les mélange à 8 litres d'alcool méthylique et 120 gr. de poudre métallique. Sur le parcours entre le pulvérisateur et le tissu, une partie du dissolvant de l'agglutinant s'évapore et les particules du métal, s'enveloppant d'une sorte de pellicule qui empêche l'absorption de l'agglutinant par la fibre, sont en même temps protégées contre les souillures ultérieures. Le procédé direct de Bayer & C° (1909) emploie, pour les fils, une solution de 5 % d'acétate de cellulose dans le chloroforme avec de la poudre métallique. Si on désire un enduit plus souple on se sert de moyens propres à amollir les acétates de cellulose par exemple de l'alcool, de l'acétone, de l'acé-

tine, du tétrachlorure de carbone, de l'acétylène, etc. De même il faut généralement prendre soin que l'évaporation ne s'effectue pas trop vite et pour éviter que les pellicules ne deviennent cassantes. Parmi les moyens qui retardent l'évaporation des solutions de nitrocellulose il faut citer ceux proposés par RATIGNIER et PERVILHAC (1910), spécialement l'acétate d'amyle. Il convient de mentionner aussi un procédé de FORSTER (1903) qui essaie d'augmenter la flexibilité et d'empêcher le décollement des enduits en ajoutant simplement de l'eau aux solutions de pyroxyline qui de ce fait deviennent très visqueuses et n'imbibent pas par trop la fibre.

Procédés ayant trait à l'impression des poudres métalliques sur les tissus

Suivant OLDROYD et BLAKELEY (1902) on laisse fondre les résines (2 kg), comme le mastic, la sandaraque, le copal, la gomme samar, on introduit du caoutchouc ou de la gutta-percha (1 kg) et on dissout la fonte dans l'essence de térébenthine (6 kg) ou dans l'acétone additionnée d'huile de lin. On compte 15 kg de poudre métallique pour 100 kg de la solution ci-dessus. Comme l'huile de lin n'est pas très indiquée pour l'impression, on se sert de l'huile de bois de Chine (10 kg) ou des acides gras qu'elle renferme. On fond ceux-ci avec de la résine ordinaire (7 kg) ou avec des éthers résineux et on dissout le tout dans l'essence de térébenthine (10 kg). Après l'addition du métal on imprime. LILIENFELD (1904) emploie une solution de pyroxiline ou de celluloïd (18 kg) dans l'acide acétique glacial (220 kg), dans lequel on introduit ensuite de la gélatine (50 kg) et, après le gonflement, de l'alcool (43 kg) et le métal en poudre. Henri SCHMID (1907) se sert de la solution cuproammoniacale de la cellulose comme épaississant pour le métal. Des sels de magnésie ou de zinc de la viscose furent employés par LILIENFELD (1910). Une nouvelle méthode par la voie électrique mérite d'être mentionnée car elle pourrait acquérir une importance industrielle, c'est celle qu'on désigne sous le nom de dispersion métallique. Outre la dispersion cathodique qui fut employée avec succès par GOERZ (1912) pour la production de miroirs métalliques il faut citer la condensation (précipitation) des métaux de ARNDT (1909), qui consiste en ce que les vapeurs du métal formant l'anode et produites par un courant électrique d'un voltage modéré de cathode dans le vide, sont amenées à se condenser sur les objets introduits dans ces vapeurs. Un procédé technique destiné spécialement aux tissus légers, soieries, etc., dû à RAFN (1911) consiste à effectuer des enduits résistants en suspendant les tissus dans le vide, c'est-à-dire dans un espacion la pression ne dépasse pas 0 m/m 03 de pression de mercure, entre deux électrodes de cuivre, d'argent, d'or, d'alliages, etc. la métallisation se produit à froid dans le champ magnétique par un courant alternatif de 50 périodes à 1700-2500 volts et 0,025 ampère.

Les procédés d'irisation diffèrent quelque peu de ceux de métallisation en ce que l'effet est produit sans l'emploi du métal et exclusivement par le jeu de la lumière sur la surface des pellicules. Un ancien procédé de HAHN (1894) indiquant une solution de nitrocellulose (1 kg) dans l'alcool (78 kg) et l'éther (21 kg), à laquelle on ajoutait du sulfure de carbone ou de la benzine. Suivant le procédé tout récent de RATIGNIER et PERVILHAC (1910) on dissout la gomme-laque (3 kg) dans l'alcool (2 litres) et l'acétate d'amyle (8 litres) et on mélange avec du collodion (6,5 litres). Ces méthodes sont coûteuses et ne fournissent que des effets clairs, on peut, il est vrai, les ternir par addition de colorants. LECOCQ (1905) prend une solution aqueuse de gélatine (10 kg) et du bromure d'ammonium (0.3-0.5 kg), que l'on applique sur le tissu ou les fils, et après séchage, en bain d'alcool et d'éther avec une petite quantité d'acétate d'ammoniaque, qui sert à coaguler la gélatine et à la rendre insoluble. L'irisation se produit pendant le traitement ultérieur avec du nitrate d'argent (200 gr.) dissous dans l'alcool (100 litres de 80 %) et l'éther. Un procédé analogue de POUSSOLLE (1901) fait usage d'un mélange de gélatine et de glycérine avec le bromure d'ammonium (5 %), que l'on métallise dans un bain aqueux de nitrate d'argent à 0.2 % et que l'on fait iriser par une solution de collodion à 0.5 %. D'après STIEBEL (1905), on traite les textiles gélatinisés par une solution très diluée (5 %) de chlorure de fer basique dans l'alcool absolu et on sèche rapidement à la température ambiante. On peut se servir de même de l'oxyde ferrique soluble dialysé. Sur ce fond, on dépose une couche translucide par exemple au moyen d'une solution diluée de résine et de collodion, ce qui produit l'effet désiré. Le fond ayant une teinte brune gênante, on préfère, pour les nuances vives, un bain alcoolique à 1 % de trichlorure de tungstène (ou de trichlorure d'antimoine), qui produit, avec de l'eau contenue dans la couche de gélatine, un dépôt d'oxychlorure, que l'on fait frotter légèrement pour accentuer des reflets métalliques et que l'on couvre ensuite d'une seconde couche de collodion pour l'effet irisant. Pour une fabrication à meilleur marché on peut se servir, au lieu de collodion, d'une solution de JENNY (1897), préparée en imbibant la nitrocellulose avec un poids égal d'alcool et en dissolvant la masse, après quelque temps, dans la soude caustique à 5-10° Bé. Les produits moins délicats, comme les grosses dentelles, pourraient supporter l'application d'un procédé récent de JASSET (1912), qui consiste à interposer une couche de nitrocellulose dissoute d'alcool-éther avec addition d'acétate d'amyle et de silicate de potasse, avec une couche alternative d'un silicate spécial fondant à 60°.

(Reproduction interdite sans autorisation).

SUR L'EMPLOI DU SAVON DANS LA TEINTURE DES TISSUS LAINE ET COTON (1)

par **M. Ed. JUSTIN-MUELLER**

Pour arriver à pénétrer le coton (bouts de fil, nœuds) se trouvant mélangés dans des draps mixtes, l'auteur additionne le bain de teinture de savon, qui facilite le mouillage et la pénétration du coton tout en retardant la teinture de la laine, ce qui permet de faire bouillir plus longtemps. L'eau à employer ne doit pas être calcaire ou que très légèrement. La quantité de savon nécessaire dépend de la qualité de l'eau.

Avec de l'eau de rivière très peu calcaire l'auteur a employé, pour un noir, des proportions suivantes, par 100 kilos de drap :

150 gr. carbonate de soude ;
2 kilos savon d'oléine ;
7 kilos noir oxydiamine A ;
500 gr. noir naphtol 12 B et
20 kilos sulfate de soude.

Le tout sur premier bain, en faisant bouillir jusqu'à ce que la laine soit à la nuance voulue et en laissant ensuite tourner 3/4 d'heure sans vapeur.

Après lainage (garnissage) du drap le coton n'est pas perceptible, tandis qu'il pique en teignant de la même façon mais sans addition de savon.

(1) Pli cacheté N° 669 du 10 février 1903, Comité de chimie, Société Industrielle de Rouen, séance du 10 octobre 1913).

TEINTURE PAR MATTAGE DE TISSUS DE COTON SECS, NON DEBOUILLIS (1)

par **M. Ed. JUSTIN-MUELLER**

Le tissu écru, tel qu'il vient du tissage, est teint par mattage en se servant de savon pour mouiller, respectivement pour pénétrer le tissu.

L'auteur teint sur un foulard à trois rouleaux en un seul passage. A la sortie du foulard le tissu est immédiatement séché, soit sur des cylindres sécheurs, soit dans une course à air chaud (Hotflue). dans le premier cas il est utile de faire faire au tissu un parcours d'une dizaine de mètres avant qu'il prenne contact avec les cylindres, ceci pour permettre à la solution de mieux pénétrer le tissu et en même temps pour empêcher que la teinture soit trop saisie par un contact trop rapide. Le parcours du tissu entre le foulard et les cylindres se fait longitudinalement au-dessus de ces derniers. Les proportions suivantes peuvent servir d'exemple ; pour monter la basine du foulard on emploiera, par 50 litres d'eau de condensation :

120 gr. Bleu noir diamine B
60 » Bleu azodiamine RR
60 » Catéchine diamine B et
800 » savon de palme à 65 % de corps gras.

Pour alimenter la marche on emploiera les mêmes proportions mais pour 40 litres d'eau de condensation seulement, la pratique ayant démontrée qu'il fallait par la suite nourrir avec un bain légèrement plus concentré. Ce genre de teinture n'est applicable que pour des teintes claires et moyennes, l'unisson est parfait et la pénétration bonne pour les tissus pas trop lourds ni trop serrés. Le mattage se fait à la température de 45 à 50° C.

Pour donner aux nuances ainsi obtenues toute la fixité voulue à l'eau on traite, après mattage et séchage, sur un foulard d'apprêt avec de l'acétate d'alumine à environ 2° Bé, soit tel que, soit épaissi s'il y a lieu.

(1) Pli cacheté N° 643 du 6 mai 1902, Comité de chimie, Société Industrielle de Rouen, séance du 10 octobre 1913).

DEVELOPPEMENT DES TEINTES DES COLORANTS SOUFRES OXYDABLES (1)

par **M. Ed. JUSTIN-MUELLER**

L'auteur développe les teintes, particulièrement de Bleu immédiat C et CR, en les traitant dans un bain alcalin de sulfite de soude avec ou sans addition de glycérine.

Pour les tissus il donne après teinture et lavage un passage sur un foulard dans un bain contenant par litre :

25 cc. bisulfite de soude à 38° Bé.
20 » soude caustique à 36° Bé et
10 » glycérine, puis sèche immédiatement sur tambours.

le bleu se développe au sèchage d'une façon très uniforme.

Pour le coton en écheveaux il traite après teinture, sans laver, dans un bain à 50° C contenant par litre :

25 cc. bisulfite de soude à 38° Bé et
25 » soude caustique à 36° Bé.

donne cinq lisses dans ce bain, laisse oxyder quelques minutes et lave.

Le bleu se développe ainsi très rapidement et d'une façon très uniforme.

(1) Pli cacheté N° 675 du 22 mai 1903, Comité de chimie, Société Industrielle de Rouen, séance du 10 octobre 1913).

AMELIORATION DE LA CONSERVATION DES COULEURS D'IMPRESSIONS DIAZOIQUES (1)

par **M. Ed. JUSTIN-MUELLER**

L'auteur indique les préparations de diazos stables connues à l'époque tel que les sels doubles de diazos avec chlorure de zinc, chlorure stannique, combinaisons de diazos avec des corps sulfonés-naphtaline sulfonée et les picrates de diazos. Son but n'est pas de préparer une combinaison stable mais simplement d'améliorer la conservation des couleurs d'impression faites avec des diazos ordinaires. Il rappelle que les diazos se conservent, en général, assez bien aussi longtemps qu'ils sont en présence d'un acide minéral libre et que la décomposition ne commence qu'en neutralisant cet acide, chose nécessaire pour la copulation. Pour la neutralisation en question en emploie couramment de l'acétate de soude que l'auteur a remplacé par de l'acétate d'alumine et a obtenu ainsi des diazos qui, sous les mêmes conditions, se décomposent beaucoup plus lentement. Il est utile d'employer un acétate préparé avec de l'hydroxyde d'alumine, un acétate contenant un acide minéral donne des résultats inférieurs, un excès d'acétate d'alumine ne favorise pas la copulation et n'augmente pas la stabilité.

(1) Pli cacheté N° 653 du 30 septembre 1902, Comité de chimie, Société Industrielle de Rouen, séance du 10 octobre 1913.

IMPRESSION DES POUDRES METALLIQUES (1)

par **MM. J. FROSSARD** et **C. REBERT**

(*Ech. n°s 32 et 33*)

Nous avons pris connaissance, dans le Bulletin de Janvier 1913, du pli cacheté de M. Joseph Stephan, suivi du rapport de M. Martin Battegay. Nous avons trouvé très intéressante l'explication donnée par M. Battegay du mécanisme de la fixation des poudres métalliques en présence de formaldéhyde et de phénol par la formation de « Bakelite ». L'épaississant employé est l'acétylcellulose de Bayer et Cie (séricose). M. Battegay ne lui attribue qu'un rôle secondaire en ne le considérant pas comme un agent fixateur principal, mais surtout comme épaississant et agent fixateur accessoire.

Au cours de nos recherches sur l'impression des bronzes métalliques, nous avons été amenés à constater — il y a de cela deux années — que l'on peut parfaitement les imprimer en employant uniquement la séricose à la fois comme épaississant et comme fixatif. Elle se comporte comme l'albumine. Nous avons évité l'emploi de l'aldéhyde formique indiqué par les Fabriken v. Bayer & Cie. Sa présence en aussi forte proportion rend le travail de l'imprimeur par trop pénible.

La composition de l'épaississant que nous employons est, selon les cas, soit :

125 séricose.
350 acide phénique 90 %.
300 alcool.
225 acétone du commerce.

1000

soit : 125 séricose
350 acide phénique 90 %.
525 acétone du commerce.

1000

La séricose se dissout très bien, soit à chaud, soit à froid. La poudre métallique est ensuite ajoutée dans les proportions voulues. Les couleurs n'ont jamais encrassé la gravure et s'impriment avec une grande netteté. Après l'impression et le séchage, on passe quelques minutes au Mather-Platt pour mieux fixer la séricose et surtout pour débarrasser la marchandise de l'odeur de l'acide phénique.

S'il y a des couleurs imprimées au rapport avec le bronze, on traite le tissu selon la nature de ces couleurs (vaporisage, passage en émétique, savonnage, etc.), la couleur métallique imprimée n'en est nullement affectée. Les bronzes imprimés d'après ce procédé se distinguent, en effet, par une grande solidité. Le savon bouillant est sans action nuisible. Cet article supporte le calandrage au silver-finisch.

Le procédé est employé dans la Manufacture d'indiennes de la Société N. N. Konchine depuis l'automne 1911, et il a servi depuis cette époque à imprimer environ trente mille pièces de différents tissus avec des poudres métalliques sans que son application ait jamais donné lieu au moindre inconvénient.

Les échantillons que nous vous adressons en même temps permettent de se rendre compte des effets obtenus.

Les échantillons n°s 32 et 33 ont été imprimés dans la fabrique N. KONCHINE, *qui a bien voulu nous les envoyer ; nous la remercions de son amabilité.*

(N. de la R.)

(1) *Bul. Soc. ind. Mulhouse*, 1913, 648).

NOUVELLES COULEURS ET FORMULES D'APPLICATIONS

AZURINE THIOGÈNE 2R. — AZZURINA TIOGÈNE 2R. — THIOGÈNE AZURINE 2R. — THIOGÈNAZURIN 2R. AZURINA THIOGEN 2R. — AZZURINA THIOGÈNE 2R. — (*Farbwerke vorm Meister, Lucius & Brüning*) (Ech. n° 33)

La solidité au chlore de ce colorant au soufre est relativement bonne ; sa nuance est vive et la solidité aux divers agents est très bonne.

On teint en présence de sulfure de sodium qui sert à dissoudre le colorant ; le bain renfermant du carbonate et du chlorure de sodium.

BLEU D'ALIZARINE DIRECT ESR et ESB ALIZARIN DIREKTBLAU ESR & ESB. — ALIZARINE DIRECT BLUE ESR & ESB AZUL DE ALIZARINA DIRECTO ESR y ESB. — BLEU D'ALIZARINA DIRETTO ESR e ESB (*Farbw. v. Meister Lucius & Brüning*) (*Ech. n*^{os} 38 *et* 40)

La nuance du *bleu ESR* est un peu plus rare et plus vive que celle de l'ancienne marque *EB* (*Rev. gén. mat. col.*, t. **13**, p. 194) ; le bleu ESB est plus vert et encore plus pur que le bleu ESR ; il ne change pas de ton à la lumière artificielle.

La solidité à la lumière des deux colorants les fait recommander pour la teinture des articles de laine pour lesquels cette solidité est exigée : ameublement, tapis, etc. Le *bleu ESR* convient surtout pour les mélanges avec d'autres colorants solides à la lumière.

Les effets de coton blanc restent intacts, la soie reste plus claire que la laine.

Le fer, le plomb ternissent légèrement la nuance ; le cuivre et le plomb sont sans influence sur la nuance.

La solidité à la lumière et aux divers agents est très bonne, sauf au foulon et au lavage.

La teinture s'effectue comme d'habitude en présence de sulfate de soude et de sulfurique (4 %).

BLEU ERGANONE B ET 3G PATE ET POUDRE. — GRIS ERGANONE B PATE ET POUDRE. — JAUNES ERGANE G ET R PATE ET POUDRE. — VIOLET ERGANONE R. — ERGANONE BLEU B & 3G. — ERGANONE GRAU B. — ERGANONE VIOLET R. — ERGANGELB G ET R. ERGANONE BLUE B & 3G. — ERGANONE GREY B. — ERGANONE VIOLET R. — ERGANYELLOW R & G.
AZULES ERGANONA B & 3G. — GRIS ERGANONA B. — AMARILLO ERGANE G & R. — VIOLETA ERGANONA R.
BLEU ERGANONA B & 3G. — GRIGIO ERGANONE B. — GIALLO ERGANE B & C. — VIOLETTO ERGANONE R.
(*Badische Anilin-& Soda-Fabrik*) (*Ech. n*^{os} 1, 2, 3 *et* 5)

Ces colorants sont destinés à l'impression ; ils se fixent sans aucun mordant par simple vaporisage de courte durée. Les teintures foulardées sont rongées par le chlorate.

Les couleurs d'impression sont plus stables que les colorants d'alizarine. La solidité au savonnage est aussi bonne que celle des colorants au chrome pour impression, la résistance à la lumière est moyenne. Au chlore, les *jaunes ergane G et R*, le *violet erganone R* résistent bien ; les *bleus erganone B et 3G* et le *gris erganone B* offrent une résistance suffisante.

La préparation des couleurs d'impression est simple ; les marques en poudre dont le rendement est double sont facilement solubles dans l'eau chaude. L'impression se fait sur tissu blanc ou tissu préparé au bêta-naphtol. Pour les *bleus erganone 3G et B* on peut les fixer par un passage d'une minute en solution de carbonate de sodium à 5 %, chauffée à 50° C. La fixation par ce procédé des autres colorants, n'est pas aussi complète, mais elle est encore suffisante pour être utilisée dans les établissements n'ayant pas de vaporisage.

Après l'impression, il n'est besoin d'aucun traitement.

Les colorants erganone et ergane peuvent être mélangés entre eux.

Pour préparer la couleur d'impression on prendra :

	Pâte	Poudre
Colorant	250 gr.	125 gr.
Eau	50 cc.	275 cc.
Epaississant amidon acétique et adragante	660 gr.	560 gr.
Formique 90 %	40 cc.	40 cc.

Pour les colorants en poudre on ajoute l'acide à l'eau et empâte ensuite. Les coupages des couleurs se fait avec le même épaississant auquel on ajoute 20 cc. formique 90 %. La gomme n'est pas à employer.

Voici les formules qui ont servi à faire les échantillons n°s 1, 2, 3 et 5.

Echantillon n° 1.

Vert bleu foncé.

Bleu erganone 3G pâte	230 gr.
Eau	70 cc.
Epaississant amidon adragante acétique	660 gr
Formique 90 %	40 cc.
	1000 gr

Rouge.

Alizarine GF.

Vert bleu clair.

Vert foncé coupe 1:5. Vaporiser 1 heure au vaporisage continu.

Echantillon n° 2.

Bleu erganone B pâte ..... 230 gr.

Le reste comme pour l'échantillon n° 1.

Echantillon n° 3.

Gris erganone B pâte	50 gr.
Eau	250 cc.
Epaississant	680 gr.
Formique 90 %	20 cm.
	1000 gr.

Jaune.

Jaune ergane R pâte	100 gr.
Eau	200 cc.
Epaississant acétique amidon adragante	670 gr.
Formique	30 cc.
	1000 gr.

Noir.

Noir d'aniline.

Echantillon n° 5.

Jaune.

Comme pour l'échantillon n° 3.

Violet foncé.

Violet erganone R pâte	230 gr.

Le reste comme pour l'échantillon n° 1.

Violet clair.

Violet foncé coupé 1 : 5

Vaporiser 5 minutes au vaporisateur à marche rapide.

Bleu hélindone 3R pate brev.
Helindonblau 3R teig. pat. — Helindone blue 3R paste patented
Azul hélindon 3R pasta. — Bleu elindon 3R pasta brev.

(*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*)
(*Ech. n°* 29)

Sur cuve à l'hydrosulfite, ce colorant teint le coton et la soie en bleu rougeâtre, très solide au lavage, aux alcalis, au chlore et à la surteinture. A la lumière, aux acides, au fer chaud et au frottement la résistance est bonne. Pour avoir une bonne résistance au lessivage il faut ajouter à la lessive du bromate.

Pour teindre, on prépare une cuve-mère avec :

5 k. *Bleu Hélindone 3R pâte* empâtés avec
100 l. eau chaude. Puis on ajoute
3 k. 5 soude caustique 40° Bé.
2 l. huile turcone et en remuant lentement
1 k 5 hydrosulfite conc. poudre.

On chauffe la cuve à 45-60° C, la réduction est achevée en 10 minutes, l'aspect de la cuve est alors jaunâtre.

On monte la cuve de teinture avec de l'eau non calcaire additionnée de 0 gr. 1 à 0 gr. 5 hydrosulfite conc. poudre et 0 cc. 2 à 0 cc. 4 soude caustique 40° Bé par litre et ajoute ensuite la cuve-mère.

On tient pendant ½ heure, à 45-60° C. Ensuite on exprime, suspend la marchandise à l'air, lave et finalement savonne au bouillon, avec 2 gr. de savon par litre.

Le colorant peut être réduit aussi directement dans la cuve de teinture avec les mêmes quantités de tous les ingrédients.

Impression. — On imprime le *Bleu Hélindone 3R pâte brev.* en milieu faiblement alcalin sans la réduire au préalable. On peut aussi foularder et ronger à l'hydrosulfite CL.

On prendra :

150 gr. *Bleu Hélindone 3R pâte.*
80 » Glucose (1:1)
480 » Epaississant d'amidon de blé-adragante
60 » Carbonate de soude
60 » Sel dissolvant B (1:1)
30 » Eau
10 » Anthraquinone pâte
30 » Huile d'olives
100 » Hydrosulfite NF conc. (1:1)
1 k.

Epaississant pour coupure.

600 gr. Gomme industrielle (1:2)
10 » Carbonate de soude
10 » Sel dissolvant B (1:1)
50 » Glucose (1:1)
10 » Huile d'olives
10 » Hydrosulfite NF conc. (1:1)
310 » Eau
1 k.

Après l'impression on vaporise 4 minutes dans le Mather-Platt exempt d'air, à une température de 101° C avec de la vapeur humide, lave et savonne.

Bleu-noir toluyène RR

(*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*)
(*Ech. n°* 24)

Sa nuance est plus rougeâtre que celle des autres colorants de ce groupe. Développé au β-naphtol, il fournit un bleu noir rougeâtre avec la *m*-toluylène diamine on a un noir brunâtre solide au lavage.

Un traitement à la diazoparanitraniline améliore également la solidité au lavage, par contre un traitement aux sels métalliques n'a aucune influence à ce point de vue.

La teinture se fait en bain neutre ou alcalin de sulfate de sodium.

Bleu noir triazol 3G

(*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*)
(*Ech. n°* 22)

Le colorant direct pour coton a des propriétés analogues à celle du *bleu triazol foncé BH* et s'en distingue par sa nuance bleu noir verdâtre. Sa solidité à la lumière est bonne, sa résistance au lavage, au savon et au foulon est modérée, les blancs se colorent un peu ; à la chaleur il change peu, et il résiste bien aux alcalis. La solidité au chlore est faible. On teint comme d'habitude en présence de carbonate et de sulfate de sodium calcinés. Pour teindre la mi-laine la mi-toile, on supprime le car-

bonate. Pour la mi-soie on prend 5 % savon et 10 % sulfate de sodium.

Bleu tetranol F. — Tetranolblau F
(*Wacker et Schmitt*)

Ce colorant au chrome est recommandé pour les articles « gros bleu » solides à la lumière, au savonnage et à la transpiration. La solidité au chlore est bonne. On imprime sur tissu préparé en β-naphtol ou non.

Impression sur tissu non préparé

10 kg *Bleu tétronol F*
74 » Epaississant ordinaire à l'amidon
1 » Solution hydrosulfite NF conc. Hoechst 1:1 eau
5 » Acide acétique 40 %
ou acide formique 85 %
10 » Acétate de chrome 21° Bé.

100 kg.

Bien mélanger à froid et tamiser.

Vaporiser comme pour les autres couleurs vapeur, chromer à froid (2 à 3 gr. par litre eau) laver, savonner à 50° C et finir

Sur tissu préparé en β-naphtol, on imprime avec 12 % de Bleu et on augmente la proportion d'acide acétique ou d'acide formique. Il est recommandable d'employer l'acide formique.

Après l'impression, passer au petit vaporisage Mather & Platt environ quatre minutes, chromer et finir comme ci-haut.

En remplaçant dans la formule ci-dessus les

10 kg. acétate de chrome 21° Bé
par 5 » acétate de chrome 21° Bé et
5 » solution acétique de tannin 1:1

on obtient un Bleu sensiblement plus verdâtre qui peut être nuancé avec des matières colorantes basiques, résistant à l'action de l'hydrosulfite, telles que la *rhodamine B extra,* la *thioflavine T,* le *bleu méthylène,* etc. (environ 1 % de colorant basique du poids du *bleu tétranol F*).

Le Bleu tétranol F résistant très bien à l'action de l'hydrosulfite, peut être employé comme couleur rongeant bleue sur Rouge paranitraniline. Voici une formule :

20 kg. *Bleu tétranol F*
40 » Epaississant amidon-adragante neutre
30 » Rongeant NFC, composé de :
1 partie Hydrosulfite NF conc. Hoechst
1 » eau de gomme
(dissoudre au bain-marie)
10 » Acétate de chrome 21° Bé

100 kg.

Après l'impression, vaporiser au petit Mather & Platt, chromer et finir comme ci-dessus.

Le *bleu tétranol F,* imprimé avec mordant de fer (sulfocyanure) donne un noir très intéressant, qui résiste, comme le Bleu, à l'action de l'hydrosulfite. Ce noir peut servir pour les différents articles mentionnés ci-dessus pour le Bleu.

Le bleu tétranol F se prête également à l'article rongeant au chlorate sur fond uni d'après la formule suivante :

120 gr. couleur
14 » acétique ou formique
786 » eau froide
80 » acétate de chrome 21° Bé

1000 gr.

Foularder, sécher, vaporiser, chromer à froid, laver, sécher. Imprimer le rongeant au chlorate, vaporiser 3 à 4 minutes au petit Mather & Platt, laver à fond, savonner, à 50-60° C, laver et finir.

Bleu triazol 3BX et 2BX
(*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*)
(*Ech. n*os 34, 35 *et* 36)

Le ton de ces colorants est plus rougeâtre que celui du *bleu triazol 4B,* les propriétés sont les mêmes ; le *bleu 2BX* étant supérieur en général au bleu 3BX. Bonne solidité aux acides, au soufre, aux alcalis, à la chaleur, au savon et au foulon, solidité modérée à la lumière, médiocre au chlore.

On teint, comme d'habitude, à une température tiède, en présence de 2 à 3 % carbonate de soude calciné, et de 10 à 20 % sulfate de sodium calciné. Dans la mi-soie, la soie reste blanche surtout en bain alcalin ; la laine, dans la mi-laine, reste un peu plus claire et plus rougeâtre que le coton.

Brun chromoxane R pate
(*Farbenf v. F. Bayer & C°*)
(*Ech. n*os 30, 31 *et* 32)

Voir *Rev. gén. mat. color.* 1913, p. 77.

Brun thioxine 2GR. — Bruno thioxina 2GR
(*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*)
(*Ech. n°* 11)

Ce brun soufré se distingue par sa nuance brillante et sa bonne solubrité.

La teinture s'effectue, comme d'habitude en présence de sulfure, de sulfate et de carbonate de sodium. La solidité aux divers autres agents est bonne, le chrome excepté.

Un traitement au bichromate après teinture fonce la nuance et augmente un peu la solidité à la lumière.

Brun Ortamine D
(*Badische Anilin-und Soda-Fabrik*)

Ce nom désigne un nouveau brun d'oxydation, qui s'emploie comme pour la paramine, et dont la nuance allant du brun-rougeâtre au brun-jaunâtre est plus vive. Ce brun peut être réservé à la rongalite, en blanc ou en couleur ; avec le chlorate on obtient des enlevages jaune or.

Brun tuscaline B
(*Badische Anilin-und Soda-Fabrik*)

Ce produit homogène diazoté et copulé avec le β-naphtol fournit par impression ou par foulardage de belles nuances brunes se rapprochant de la chry-

soïdine. Son avantage sur celle-ci est de ne pas attaquer trop les racles et de ne pas salir le blanc du tissu. De plus la couleur ne coule pas lorsqu'on l'imprime simultanément à côté d'autres couleurs à la glace.

Catechine Colombie 3B, G, O, R
(Actien gesell. f. anilin fabrik)
(Ech. n°s 8, 10 12, 23).

Ces colorants substantifs pour coton sont recommandés pour la teinture en nuance mode. Leur solubilité assure un bon unisson ; ils peuvent être mélangés ensemble.

La teinture s'effectue en bain de sulfate de soude (10 % calciné) et de carbonate de sodium (2 % calciné), en chauffant 1 h. à 90° C. Pour les nuances claires on remplace les sels par 1 à 2 gr. savon par litre et un peu d'huile pour rouge.

En traitant ½ h. au bouillon les teintures par 1 % bichromate, 3 % sulfate de cuivre et 3 % acétique à 20 %, leur solidité au lavage et à la lumière est augmentée mais la nuance jaunit sauf pour la marque 3B qui change peu.

La solidité à la lumière, à l'air et au lavage est assez bonne ; la solidité aux alcalis est bonne, les teintures directes sont peu modifiées.

Le repassage et le calandrage changent peu les teintures. Les acides organiques modifient très peu leur nuance ; les marques 3B et R étant plus résistantes que les marques G et O. La solidité au chlore est mauvaise. La transpiration agit moins sur les nuances claires que sur les nuances foncées.

Cyanine d'alizarine direct G, 3G, R et 3R
Alizarine direct cyanine G, 3G, R and 3R. — Alizarindirektcyanin G, 3G R und 3R
Alizarincianina diretta G, 3G, R e 3R. — Cianina de alizarina directa G, 3G, R y 3R
(Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning)
(Ech. n°s 37, 39, 42, 44)

La bonne solubilité et le bon unisson de ces colorants ainsi que leur excellente solidité à la lumière, au décatissage, au frottement et au fer chaud les rend intéressants pour la teinture des tissus laine pour robes, chapeau, meubles. La solidité au lavage et au foulon est en effet modérée.

Les effets blancs de coton restent intacts.

La marque *G* laisse aussi la soie intacte, les autres marques la colorent mais moins que la laine.

Les cyanine d'alizarine s'emploieront aussi en combinaison avec les *chromotrope*, les *rouge amido-naphtol*, la *flavazine*, etc.

On teint comme d'habitude, en présence de sulfate de soude (10 %) et de sulfurique (4 %).

Jaune au chrome RO
(Farbenfabriken. v. F. Bayer & C°)
(Ech. n° 45)

Voir *Rev. gén. mat. color.* 1913, p. 193.

Jaune benzoforme R. — Rouge benzoforme 2GF
Farbenf. v. F. Bayer & C°)
(Ech. n°s 25, 26, 27 et 28)

La solidité au lavage de ces nouveaux colorants est augmentée par un traitement à la formaldéhyde.

On teint, comme pour les colorants substantifs, en présence de 20 à 40 % sulfate de sodium cristallisé et à 2 % carbonate de sodium calciné. Après rinçage on traite 20 à 30 minutes à 60° C, avec 0,5 à 2 % formaldéhyde puis on rince.

La solidité à la lumière est bonne pour le rouge, mais faible pour le jaune. Aux acides ce dernier rougit, le rouge n'est pas modifié. La solidité aux alcalis et au lavage est bonne.

Jaune foulon HG et H 3G
Walkgelb HG und H 3G. — Milling yellow HG and H 3G
Amarillo batan HG & H 3G. — Giallo follow HG e H 3G
(Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning)
(Ech. n°s 4 et 5)

Sur laine en bain acide, ces colorants fournissent, sans traitement subséquent, des nuances solides et vives.

On commence la teinture à froid, dans un bain renfermant 10 % sulfate de sodium et 2 à 5 % acétique, on monte lentement au bouillon que l'on maintient pendant 1 heure. Si le bain n'est pas complètement épuisé on ajoute un peu d'acétique et de sulfurique.

Le coton blanc se colore faiblement. La soie se colore d'une façon aussi intense que la laine.

Le cuivre et l'étain n'exercent pas d'influence sur la nuance, le fer et le plomb la ternissent un peu. Le chromatage ternit la nuance.

La solidité des teintures à l'eau, aux alcalis, au carbonisage, au soufre et au frottement est très bonne ; la solidité à la lumière, au lavage, au foulon, au décatissage et au fer chaud est bonne.

La bonne solubilité des colorants permet de l'employer pour l'impression. On prendra :

Jaune	30 gr.
Eau	620 »
British gum poudre	30 »
Glycérine	30 »
Eau	20 »

Après impression, on vaporise 1 heure à la vapeur humide et lave ensuite.

Jaune helindone RN pate brev.
Hélindongelb RN teig pat. — Helindone yellow RN paste patented
Amarillo helindon RN pasta pat. — Giallo Elindon RN pasta brev.
(Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning)
(Ech. n° 9)

Ce colorant à la cuve est destiné à la teinture et à l'impression du coton ; sa solidité à la lumière est excellente. La solidité à l'eau, au lavage, aux alcalis, à la sueur, aux acides et à la surteinture et au chlore est très bonne ; la solidité au merce-

risage, au frottement et au fer chaud est bonne.

Pour teindre, on prépare une cuve-mère avec :

5 k. *Jaune Hélindone RN pâte* délayés dans
100 l. d'eau à la température ordinaire : ensuite on ajoute
1 l. 8 soude caustique 40° Bé, et en remuant lentement
1 k. 5 Hydrosulfite conc. poudre.

La température monte à 20 à 25° C., la couleur de la cuve doit être brun-rougeâtre.

Pour la cuve de teinture, il est nécessaire de corriger l'eau calcaire avec du carbonate de soude ensuite on prépare la cuve, selon l'intensité de la nuance à obtenir, avec 0 gr. 1 à 0 gr. 5 hydrosulfite conc. poudre et 0 cc. 2 à 0 cc. 5 soude caustique 40° Bé, par litre de bain.

On teint sous le bain pendant ½ à 1 heure, à froid, avec 40-80 gr. de sulfate de soude crist. ou la moitié de cette quantité de sel marin par litre.

Si l'on teint au-dessus du bain il est nécessaire d'augmenter un peu les proportions d'hydrosulfite et de soude caustique.

Après la teinture on savonne avec 2 gr. de savon, par litre, pendant une demi-heure ou bouillon.

Pour teindre sur vieux bain on ajoutera pour les nuances claires et moyennes, 75 à 80 %, et pour les nuances foncées 70 à 75 % de la quantité de la cuve-mère employée primitivement.

Jaune solide pour drap GR. — Rouges solides pour drap 2B et 8B
(*Société pour l'industrie chimique*)
(*Ech. n*os 7, 13, 14)

La teinture de ces colorants s'effectue en bain acétique (2 à 3 %) en présence de sulfate de sodium (10 à 20 %) cristallisé. On commence à 40-50° et monte en une heure à l'ébullition, ajoute 1 à 2 % acétique et laisse encore bouillir ½ heure.

Si l'on emploie des ustensiles en cuivre, il est bon d'ajouter au bain ¼ gr. rhodanate d'ammoniaque par litre. Le chromatage ternit un peu les nuances sans améliorer la solidité au lavage. On peut aussi teindre sur bain neutre ; ce qui permet l'emploi de ces colorants pour la teinture de la milaine, seuls ou en combinaison avec les *bleus solides pour drap.*

Sur tissu gloria (laine et soie) les deux fibres sont colorées uniformément sauf avec le *rouge 8B*, qui donne sur soie une nuance un peu plus claire que la laine.

SUR TISSUS DE LAINE :	Jaune solide pour drap GR	Rouge solide pour drap 2B	Rouge solide pour drap 8B
Solubilité	assez bonne *	assez bonne	assez bonne
Unisson	bonne	médiocre	médiocre
Solidité à la lumière	bonne	assez bonne	très bonne
Solidité au lavage	très bonne	très bonne	très bonne
Léger foulon	bonne	bonne	bonne
Décatissage à sec	très bonne	très bonne	très bonne
Solidité aux alcalis	bonne	bonne	bonne
Solidité à la sueur	très bonne	très bonne	très bonne
Solidité au soufre	très bonne	bonne	bonne
Solidité aux acides	bonne	bonne	bonne
Solidité au carbonisage	très bonne	très bonne	très bonne
Effets de coton	restent blancs	teints légèrement	teints
Rongeabilité (avec Hydrosulfite Formaldéhyde)	très bonne	très bonne	très bonne

Noir auronal 5GL extra
(*Chem. fab. v. Weiler-ter Meer*)
(*Ech. n*° 46)

Ce colorant au soufre offre une très bonne solidité à la lumière et aux principaux agents. La teinture s'effectue en présence de sulfate de sodium, de carbonate de sodium calciné et de sel marin.

Noir solide pour drap B
(*Société pour l'industrie chimique à Bâle*)
(*Ech. n*° 48)

Les propriétés de ce colorant sont : très bonne solidité au lavage, aux alcalis, à la sueur, et au carbonisage, bonne solidité à la lumière, au foulon léger, moyenne solidité au décatissage, au soufre, aux acides.

Les effets blancs de coton sont teints.

Le cuivre n'a aucune action.

Un chromatage extérieur ternit la nuance. On augmente légèrement la solidité au décatissage en ajoutant au bain épuisé 3 % sulfate de cuivre. La teinture s'effectue en présence de sulfate de soude (10 à 20 %) et d'acétique (2 à 3 %).

Olive auronal 2B conc.
(*Chem. fab. v. Weiler-ter Meer*)
(*Ech. n*° 20)

La nuance bleuâtre de ce nouveau colorant soufré, peut être combinée au jaune ou au brun noir auronal. On a ainsi des olives jaunâtres ou bleu bronzé. On teint sur cuve sur jigger ou en appareil avec les quantités suivantes :

*) Il est recommandé d'ajouter 2 à 3 % carbonate de sodium calciné immédiatement après avoir dissous le colorant à l'ébullition.

Proportion du bain	Cuve 1 : 20		Jigger. 1 : 2 à 6		Appareil 1 : 5 à 10	
	1er Bain	Bain crt	1er Bain	Bain crt	1er Bain	Bain crt
Olive auronol 2 B conc.	8 à 12 %	5 à 7 %	6 à 9 %	4.5 à 6.5 %	8 à 12 %	5 à 7 %
Sulfure de sodium crist.	8 à 12 %	3.5 à 5 %	6 à 9 %	4.5 à 6.5 %	8 à 12 %	3.5 à 5 %
Carbonate de sodium calc.	4 gr. / par	1 à 2 %	4 gr. / par	1 à 2 %	4 gr. / par	1 à 2 %
Sel marin	20 à 30 gr. \ lt.	4 à 8 %	6 à 10 » \ lt.	2 à 4 %	8 à 15 » \ lt.	3 à 6 %

On verse sur le colorant et le sulfure de sodium environ 10 fois leur poids d'eau bouillante et fait dissoudre en faisant bouillir un peu. On fait bouillir le bain de teinture avec le carbonate de soude, puis on y ajoute d'abord la solution de colorant et en dernier le sel. Pour la teinture sur appareil, la solution de colorant et le sel sont ajoutés en plusieurs fois ; pour la teinture sur jigger on garnit comme d'habitude aux deux bouts de la pièce. Exprimer régulièrement, oxyder pendant 15 minutes environ, rincer et aviver éventuellement avec 1 à 2 gr. de Liquidol par litre.

Pour le coton mercerisé, on emploiera 2/3 à 3/4 de la quantité de colorant indiquée ci-dessus et réduira la quantité de sel à la moitié.

Orangé solide au chrome
(*Société pour l'Industrie Chimique*)
(*Ech. n°* 15)

Le bon pouvoir d'unisson et la bonne solidité du colorant à la lumière, aux alcalis, au foulon, à la sueur et au frottement rendent intéressant ce colorant à mordant pour la teinture de la laine à différents états.

On teint à volonté sur laine mordancée ou au chromate après teinture ou encore en ajoutant le bichromate au bain. Dans le premier cas on teint en présence de 10 % sulfate de sodium et 3 à 4 % acétique, en commençant à 60-70° C et montant lentement à l'ébullition après ½ heure d'ébullition, on ajoute 1 à 1,5 % sulfurique à 66° B et fait encore bouillir une demi-heure, on laisse refroidir un peu et ajoute, d'après la nuance, 1 à 3 % bichromate et laisse encore bouillir à peu près ¾ d'heure.

Vert thiogène BFF et GFF
Verde thiogen BFF & GFF. — Verde thiogene BFF & GFF
(*Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*)
(*Ech. n°s* 19 *et* 21)

La nuance de ces nouveaux colorants est plus vive que celle des anciennes marques *G* et *B*. (Voir *Rev. gén. mat. col.*, t. **16**, p. 168 ; t. **12**, p. 24), leur solubilité est meilleure ; les autres propriétés sont les mêmes.

On teint à l'ébullition en présence de sulfure, de carbonate et de chlorure de sodium.

Vert triazol 2G, GP et BP. — Triazol-green 2G, GP & BP
(*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*)
(*Ech. n°s* 16, 17, 18)

La teinture de ces nouveaux colorants directs pour coton se fait, comme d'habitude, en présence de sulfate de sodium ; la solubilité des couleurs est bonne. Au lavage et au chlore les teintures résistent modérément ; il en est de même pour la lumière. Un traitement, après teinture, au fluorure de chrome et sulfate de cuivre augmente la solidité au lavage, mais les nuances sont fortement bleuies.

Violet sulfone R extra
(*Farben fabriken vorm. F. Bayer & C°*)
(*Ech. n°* 43)

Voir *Rev. gén. mat. color.* 1913, p. 196.

Violet Victoria S 4B
(*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*)
(*Ech. n°* 44)

C'est un colorant acide bien soluble, unissant bien. D'une résistance modérée à la lumière, mais résistant bien au soufrage, au repassage, au décatissage et au frottement. Les alcalis rougissent la nuance ; la résistance aux acides, au savon et au foulon est assez bonne.

On teint en présence de sulfate de sodium (10 %) et de sulfurique (4 %).

Les effets de coton restent blancs, la soie se teinte en héliotrope.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

1. Détermination de la dureté magnésienne d'une eau, par M. H. NOLL (*Zeit. f. angew Chem.*, p. 320 ; 1913).

L'auteur recommande d'opérer ainsi : Un litre d'eau, filtrée s'il est nécessaire, est concentré à 250 cmc. On laisse reposer une nuit, filtre sur un filtre à analyse quantitative dans une fiole de 250 cmc. ; le liquide filtré est complété à 250 cmc. exactement, sans laver le filtre. 750 cmc. de liquide sont consacrés aux dosage de l'alcalinité au moyen d'acide sulfurique N/10 en présence de méthylorange ; et 150 cmc. pour le dosage du calcium et du magnésium. La détermination de la dureté permanente due à la magnésie peut se faire directement ou indirectement ; dans le premier cas on

déduira le nombre de mmgs, de MgO trouvé dans le précédent dosage de la teneur totale, ce qui donnera la magnésie dissoute à l'état de bicarbonate ; dans le second cas on soustrait la chaux trouvée dans le filtrat de la chaux totale, ce qui donne la chaux dissoute à l'état de bicarbonate, le nombre de mmgs de CaO ainsi trouvé, divisé par 2,8, donne le nombre correspondant de cmc d'acide N 10 employé à sa neutralisation, la différence de ce nombre avec la quantité totale d'acide employé correspond à la magnésie, on le multiplie par 2 pour obtenir la magnésie MgO.

Il est à remarquer que, même après évaporation à 250 cmc, il peut rester de petites quantités de carbonate de magnésium en dissolution, de sorte que le résultat trouvé par la méthode directe peut être un peu faible pour la magnésie et un peu trop élevé pour la chaux. Il est préférable de prendre la moyenne des résultats donnés par la méthode directe et par la méthode indirecte. D'autre part lorsque l'eau renferme peu de sels, la solubilité du carbonate de chaux sera plus grande ; on trouvera alors une dureté magnésienne plus basse par la méthode indirecte que par la méthode directe ; il sera préférable dans ce cas de prendre le résultat direct. Si l'eau renferme une forte proportion de sulfate de calcium, suffisante pour que celui-ci se dépose pendant la concentration à 250 cmc., il faudra diluer suffisamment pour le maintenir en solution, sans quoi les résultats seront inexacts.

Cette méthode est préférable à la méthode de Precht (*Zeit .f. anal. Chem.*, p. 438, 1879) et à celle de Boosbard et Burawzoff (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **26**, p. 70, 1913) qui dissolvent les chlorures de calcium et de magnésium dans l'alcool ou dans l'alcool-éther ; car on obtient alors seulement la magnésie du chlorure et non la magnésie pouvant se trouver sous la forme d'autres sels, de sulfate par exemple.

P. CARRÉ.

I. — **INDIGO. (Le dosage de l' — sur les tissus de laine et autres substances)**, par MM. **A. G. GREEN, L. L. LLOYD et G. H. FRANK** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t .**29**, p. 226, 1913).

Les auteurs se sont proposé de déterminer la quantité d'indigo présente dans un tissu et la proportion de la coloration due à l'indigo. Après avoir examiné et rejeté toutes les méthodes proposées jusqu'à présent ils montrent que le mieux est d'extraire l'indigo par un solvant et de le doser ensuite gravimétriquement.

Les solvants les meilleurs sont la pyridine, l'acide acétique glacial et le mélange de crésols et de naphte. Lorsqu'on emploie l'acide acétique, l'extrait est simplement refroidi ; l'indigo cristallisé, il est pesé après avoir été lavé à l'alcali et avec un acide afin d'éliminer les impuretés. L'extrait pyridique est additionné de 50 % d'alcool qui précipite l'indigo. Le solvant employé doit être choisi d'après la nature de la teinture ; c'est ainsi que la pyridine décompose plus facilement les laques au feu et au tannin ; la pyridine est encore à recommander pour les tissus denses et serrés. Les auteurs ont rassemblé en un tableau l'action des différents solvants sur les matières colorantes employées en même temps que l'indigo. L'aldéhyde benzoïque dissout rapidement l'indigo en donnant avec celui-ci un produit de condensation jaune, tandis que la plupart des autres matières colorantes ne sont pas attaquées ; on l'emploiera avantageusement pour la recherche qualitative. Lorsqu'il est nécessaire de doser la matière colorante qu'accompagne l'indigo et que celle-ci est attaquée par l'acide acétique ou par la pyridine on se sert du mélange de 100 parties de crésol et 30 parties de naphte (ébullition = 125-140°), ou de 75 parties de crésol avec 25 parties d'essence térébenthine ou de pétrole lourd (ébullition = 155-170°). L'extraction se fait au moyen d'un Sohxlet. La coloration résiduelle est estimée au moyen du teintomètre Lovibond, et exprimée en indigo ; on a déterminé précédemment l'équivalence de l'indigo et d'un certain nombre de colorants. On connaît ainsi les quantités d'indigo et du colorant qui l'accompagne. Dans le cas où la teinte n'est pas très foncée il est suffisant de déterminer la teinte totale au teintomètre et d'en déduire l'indigo dosé gravimétriquement ; on obtient alors par différence le colorant qui accompagne l'indigo.

P. CARRÉ.

I. — **COTON (Détermination de petites quantités de laine dans les tissus de —)**, par M. **P. HEERMANN** (*Mitt. K. Materialprufungsamt*, t. **31**, p. 176, 1913).

Le tissu de coton, préalablement dégraissé est dissous dans l'acide sulfurique à 80 %, ce qui laisse la laine insoluble et dans une certaine mesure, inaltérée. 5 à 10 grammes de l'échantillon (pouvant renfermer 0,5 % de laine) sont extraits par l'éther bouillant, puis par l'alcool à 96 ; on les plonge ensuite dans 20 à 100 fois leur poids d'acide sulfurique à 80 %, à la température ordinaire, et on agite fréquemment, surtout pendant la première heure. Après 3 ou 4 heures au plus, le coton est complètement dissous ; la solution est versée dans un excès d'eau froide, la laine non dissoute est recueillie sur un fin tamis de cuivre. Le résidu est lavé, traité par l'ammoniaque diluée, et, après vérification microscopique, séché et pesé. Lorsqu'il est pesé sec on lui ajoute 17 % pour tenir compte de l'humidité hygroscopique de la laine. Certains échantillons de laine accusent une augmentation de poids de 1 à 1,5 % après le traitement acide, mais, pour de petites proportions cette altération peut être négligée.

P. CARRÉ.

I. — **CELLULOSE. (Détermination du degré de blanchiment de la — de bois)**, par M. **B. JOHNSEN** (*Papierfabr.*, t. **11**, p. 979 ; 1913).

Lorsqu'on agite, peu de temps, la cellulose brute de bois finement divisé, avec une solution à 1 % d'acide azoteux, et qu'on traite ensuite par la soude diluée, il se produit une coloration brun foncée avec la pulpe non bouillie à la soude, brun clair avec la pulpe traitée à la soude, et rouge brun vif dans le cas des pulpes traitées au sulfite. Cette réaction ne peut être regardée comme une réaction nette de la lignine, mais elle indique dans une certaine mesure le degré de digestion de la pulpe. Avec la pulpe blanchie la coloration obtenue est d'autant plus faible que le blanchiment est plus avancé, elle disparaît quand le blanchiment est terminé. Pour appliquer cette réaction au contrôle du blanchiment on procède ainsi : La masse fibreuse est agitée 2 minutes dans un tube à essai avec 5 cmc d'une solution d'azotite de sodium à 29 gr. 4 par litre et 5 cmc. d'acide sulfurique à 20 gr. 8 par litre. La pulpe est alors essorée au creuset de Gooch, agitée dans un tube à essai avec 10 cmc. d'une solution à 2 % de soude, puis abandonnée au repos pendant 5 minutes. Si la pulpe, après traitement par l'acide azoteux est chauffée avec l'alcali, la coloration jaune, qui disparaît quand le blanchiment est complet, réapparaît si l'on poursuit l'action de la liqueur de blanchiment, ce qui indique alors la formation d'oxycellulose

P. CARRÉ.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

c) *Organiques*

II (c). — **DIANISIDINE. (Sur la préparation de la —)**, par M. **R. JANSEN** (*Zeit. f. Farben Ind.*, t. **12**, p. 247, 1913).

Dans une chaudière en fonte munie d'un réfrigérant on introduit 83 kgr. de lessive de soude à 37° Bé avec 180 litres d'eau et 77 kgr 5 d'o-nitrophénol, puis on évapore jusqu'à consistance pâteuse. Après refroidissement on obtient une masse solide pesant 162 kgr. On les introduit dans un autoclave muni d'un agitateur avec 60 kgr. de carbonate de soude anhydre et 90 kgr. d'alcool ; après avoir fermé l'autoclave on ajoute 51 kgr. 5 de chlorure de méthyle, puis on abandonne le tout pendant 12 heures, à une température de 90-100° maintenue au moyen d'un bain-marie. On laisse refroidir une nuit. Le contenu de l'autoclave est introduit dans un appareil distillatoire avec 100 litres d'eau ; on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'alcool. Le résidu est lavé à l'eau puis à l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi 60 kgr d'une huile qui est l'o-nitroanisol et 20 kgr. de sels résiduels. Cet o.-nitroanisol est ensuite réduit en hydrazo-diméthoxybenzène, lequel sera transposé en o-dianisidine.

30 kgr. d'o-nitroanisol sont additionnés de 40 kgr. de poudre de zinc et 20 kgr. d'alcool, dans un appareil muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. Dès que la réduction est commencée on ajoute lentement 14 kgr. d'alcool et 4 kgr. de lessive de soude à 37° Bé ; cette addition dure environ 6 heures. Ensuite on ajoute de l'eau et fait passer le tout dans un réservoir de 1 m. 25 de hauteur et de 1 mètre de diamètre ; on ajoute encore 5 kgr. d'acide chlorhydrique dilué d'un peu d'eau et on complète avec de l'eau de façon à remplir jusqu'à une hauteur de 45 cm. On laisse reposer et on filtre l'hydrazoanisol.

Dans une cuve de 1 m. 13 de hauteur et 1 m. 25 de diamètre on met 18 cm. d'eau et 173 kgr. d'acide sulfurique. Quand ce mélange est refroidi à 48-50° on y introduit l'hydrazoanisol. On agite 5 heures, d'abord 2 heures à 60°, ensuite 2 heures à 90°, on ajoute alors 2 kgr. de poudre de zinc de façon à rendre le liquide incolore ou faiblement jaunâtre. On filtre dans une seconde cuve et ajoute 1 kgr. d'hyposulfite et 1 kgr. d'acide chlorhydrique, puis 250 kgr. d'acide chlorhydrique et agite quelques heures. On laisse reposer 2 jours. La bouillie cristalline obtenue est additionnée d'une quantité d'eau chaude suffisante pour la dissoudre totalement. La solution filtrée est additionnée rapidement de 55 kgr. d'ammoniaque ; on agite et laisse reposer 2 jours. La base est filtrée, lavée à l'ammoniaque diluée, puis avec la soude diluée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient alcalines à la phtaléine du phénol. Le rendement est de 20 kgr. d'o-dianisidine.

P. CARRÉ.

III. — MATIERES COLORANTES

a) *Théorie et Généralités*

III. (a). — **COLORANTS A POIDS MOLECULAIRE ELEVE (Intensification de la couleur par les groupes auxochromes des —)**, par MM. **F. STRAUS ET A. ZEIME** (*Berl. Ber.*, t. **46**, p. 2267, 1913).

Les auteurs font d'abord remarquer que le développement de la règle de Nietzki sur l'intensification de la couleur par les groupes auxochromes récemment donné par Piccard, avait déjà été indiqué par Zeime (*Uber Farbvertiefung durch auxochrome gruppen*, Strasbourg, 1913). La méthylation du *violet Doebner*.

$$NH^2\ C^6H^4\ C\ (C^6H^5) = C^6H^4 = NH^2Cl$$

donne le vert malachite, tandis que la phénylation donne une matière colorante vert jaunâtre, la *viridine*.

$$C^6H^5NH.\ C^6H^4\ C\ (C^6H^5 = C^6H^4 = NHCl.\ C^6H^5$$

Les sels bleu rougeâtre du tétraméthyldiaminobenzhydrol, tels que :

$$(CH^3)^2\ N.\ C^6H^4.\ CH = C^6H^4 = N\ CH^3)^2Cl$$

donnent des colorants d'un bleu pur ou vert, quand on remplace l'hydrogène du CH par Cl, CN, C^6H^5, etc... Si l'on compare le jaune auramine aux colorants bleus et verts des séries du diphényl et du diamidotriphénylméthane, on peut encore admettre que le passage du vert au jaune est dû au remplacemnet de H par les auxochromes OH ou NH^2.

Dans la série du magenta l'introduction de nouveaux groupes aminés ou auxochromes affaiblit la couleur ; au violet Dœbner correspond le rouge magenta ; au vert malachite, le magenta tétraméthylé rouge violet, qui est intensifié en un bleu pur par l'introduction d'un groupe phényle dans le groupe aminé libre. L'acétylation ou la transformation en azote pentavalent du 3e groupe aminé agit de manière opposée en intensifiant la couleur. Les colorants de la série du triaminotriphénylméthane peuvent donc être considérés comme des colorants du second ordre, formés par intensification de la couleur des colorants de la série du vert malachite ; l'auramine pourrait être considérée comme le premier terme de la série du triaminotriphénylméthane.

P. CARRÉ.

III. (a). — **MATIERES COLORANTES. (Absorption des — par les constituants colloïdaux des argiles)**, par M. **P. ROHLAND** (*Kolloid Zeit*, t. **13**, p. 62, 1913).

L'absorption des matières colorantes par les constituants colloïdaux de l'argile paraît dépendre de la constitution de ces colorants. L'absorption totale de 0.003 gr. de matière colorante exige 5 gr. d'argile dans le cas du bleu d'aniline, du bleu Victoria, du vert diamant ; 10 gr. dans le cas de l'orangé et de la vésuvine, et 30 gr. dans le cas du jaune métanile. Les colorants azoïques ne sont que très faiblement absorbés.

P. CARRÉ.

III. (a). — **VERT MALACHITE. (Sur les dérivés oxyalcoylés du —)**, *par M.* **M. E. VOTOCEK ET J. KÖHLER** (*Berl. Ber.*, t. **46**, p. 1760, 1913).

Les dérivés leuco obtenus par condensation de la diméthylaniline avec les dérivés alcoylés de l'aldéhyde oxybenzoïque diffèrent de ceux obtenus par condensation de l'hydrol de Michler avec les éthers phénoliques en présence d'acide chlorhydrique. Cette différence tient à ce que, dans le second mode de préparation, l'éther phénolique est saponifié en phénol libre. C'est ainsi que la condensation de l'aldéhyde anisique (1 mol.) avec la diméthylaniline (2 mol.) donne le p.-méthoxytétraméthyldiaminotriphénylméthane (dérivé méthoxy du vert malachite leuco) fusible à 106° ; tandis que la condensation du tétraméthyldiaminobenzhydrol (1 mol.) avec l'anisol (1 mol)donne un mélange dont il a été séparé du *p.*-oxytétraméthyldiaminotriphénylméthane (dérivé *p*-oxy du vert malachite leuco), fusible à 163°. On obtient des résultats semblables dans la série tétraéthylique.

Le dérivé *p*-diméthoxy du vert malachite leuco, fusible à 129°, a été obtenu de deux façons ; en conden-

sant l'hydrol de Michler avec l'éther diméthylique de l'hydroquinone ; et par l'action du bromure de *p*-diméthoxyphényle-magnésium sur la cétone de Michler. Les dérivés dihydroxylés du vert malachite ont été obtenus par condensation de la pyrocatéchine et de la résorcine avec la cétone de Michler en présence de l'oxychlorure de phosphore ; l'hydroquinone ne se condense pas avec la cétone de Michler dans les mêmes conditions.

P. CARRÉ.

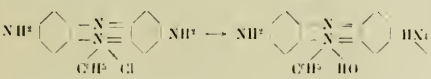
III. (*a*). — **COLORANTS BASIQUES DU GROUPE DE LA QUINONE-IMIDE**, par MM. **F. KEHRMANN, E. HAVASS ET E. GRANDMOUGIN** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2131 ,1913).

Il existe une grande analogie entre les bases quinone-imide et les bases de la série du triphénylméthane.

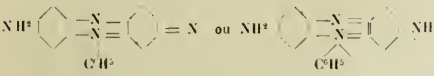
1° *Bases colorées des matières colorantes du groupe azine.* — Lorsqu'on ajoute un alcali à une solution de safranine et qu'on extrait à l'éther, les 2 couches formées paraissent avoir la même teinte rouge, mais l'examen spectroscopique des solutions montr qu'elles ne renferment pas la même substance. La solution aqueuse donne les bandes d'absorption caractéristiques de la safranine, tandis que la solution éthérée donne une large bande dans la partie verte du spectre. La couleur des bases solubles dans l'éther est à peine changée par l'alcoylation. Comme les bases ammoniums ne sont pas solubles dans l'éther, la solution éthérée renferme probablement des bases iminées qui se sont formées à partir des bases ammoniums par perte d'eau. Quand on agite avec l'eau la solution éthérée de la base iminée elle est partiellement hydrolysée et se dissout dans l'eau à l'état de base ammonium, avec la couleur du sel primitif, selon l'équilibre.

$$R.\ NH^2 + H^2O \qquad R.\ NH^2OH$$

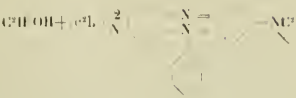
Les bases ammoniums ainsi formées sont des électrolftes ; elles sont précipitées par le chlorure ferrique et ont le même spectre que leurs sels. Elles se conservent parfois en solution, mais se décomposent par évaporation. Elles sont, comme les sels ortho-quinoniques :



La base soluble dans l'éther est l'imide para quinonque ou l'anhydride ortho-quinonique :



La seconde de ces formules a l'avantage de ne pas nécessiter le changement de la forme ortho-quinonique dans la forme para-quinonique, mais cette dernière est rendue probable par l'action de la base indamine. Il semble donc que les sels de safranine et leurs hydrates sont ortho-quinoniques, et donnent des bases iminées para-quinoniques solubles dans l'éther. Dans le cas de la tétraéthylsafranine, la potasse diuée ou l'oxyde d'argent humide ne donnent que des bases insolubles dans l'éther, mais avec des solutions plus concentrées on obtient des bases iminées solubles dans l'éther ; l'examen spectroscopique montre qu'il s'est formé de la triéthylsafranine par la séparation d'un groupe éthyle sans doute sous la forme d'alcool éthylique.



2° *Bases colorées du groupe thiazine.* — Les thiazines donnent, par l'action des alcalisdes bases iminées solubles dans l'éther, de même couleur que la base indamine et que les bases iminées des safranines. Agitées avec l'eau ces bases sont transformées en bases thionium, qui présentent la coloration bleue caractéristique de leurs sels, et cela plus facilement qu'avec les azines ce qui montre que le soufre tétravalent donne des bases plus fortes que l'azote pentavalent. Le bleu de méthylène se comporte d'une manière analogue à la tétraéthylsalfranine ; il perd un groupe méthyle mais plus lentement, la solution alcaline diluée du bleu de méthylène ne donne un extrait éthéré fortement coloré qu'après une journée environ. A température plus élevée et avec des solutions plus concentrées l'examen spectroscopique révèle bientôt la présence de la triméthylthionine.

III. (*a*). — **MATIERES COLORANTES. (Absorption des rayons ultra-violets par quelques — en solution aqueuse)**, par MM. **MASSOL ET FAUCON** (*C. R.* t.157, p. 206 ; 1913).

L'étude du spectre d'absorption des 21 matières colornates artificielles autorisées pour la coloration des produits de confiserie par l'arrêté du 28 juin 1912 permet de les classer en 2 catégories : 1° Celles qui absorbent seulement les radiations du côté des plus faibles longueurs d'onde ; ce sont, l'éosine l'érythrosine, le rose bengale, le bordeaux B, le ponceau cristallisé, le bordeaux S, la coccine nouvelle, le rouge solide, le ponceau R.R., l'écarlate R, la fuchsine acide, le bleu à l'eau 6 B, le violet de Parsi et le violet acide 6 B. 2° Celles qui absorbent les radiations des deux côtés diaires ; ce sont l'orangé I, le jaune naphtol S, la du spectre et laissent passer les radiations intermé-chrysoïne, l'auramine O, le vert malachite, le vert acide J et le bleu patenté.

P. CARRÉ.

d) Organiques artificielles

III. (*d*). — **ACEANTHRENE-QUINONE EN ANTHRACENE (Dérivés de l' —)**, par M. **M. KARDOS** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2086, 1913).

L'acéanthrènequinone précédemment décrite (*Berl. Ber.* t. 44, p. 209), chauffée au bain-marie avec le chlohydrate d'hydroxylamine et le carbonate de soude est transformée en oxime correspondante, laquelle teint la laine en bain acide en un jaune citron clair. Soumise à la transposition de Beckmann par l'action du gaz acide chlorhydrique en présence d'acide acétique cristallsable et d'anhydride acétique, à chaud, cette oxime fournit l'imide de l'acide anthracène-dicarbonique-1.9, qui donne une solution jaune avec les réducteurs alcalins et qui teint le coton en jaune clair. L'imide de l'acide anthracène-carbonique s'obtient également en chauffant l'oxime de l'acéanthrènequinone avec l'acide sulfurique concentré .Fondue avec la po-

tasse elle donne un colorant pour cuve vert, le vert d'acéanthrène, qui forme avec l'hydrosulfite une cuve rouge framboise ; cette cuve teint le coton en un violet rouge qui devient vert par exposition à l'air. Les dérivés halogénés de l'acéanthrènequinone donnent des matières colorantes analogues.

P. CARRÉ.

III (*d*). — **AZOMETHINES ET MATIERES COLORANTES AZOIQUES**, par M. **C. G. VERNET** (*Arch. Sc. phys. et nat. Genève* (4), t. **35**, p .148, 1913).

L'auteur décrit la préparation et les propriétés des azométhines dérivées des diamines suivantes : diaminodiphénylamine, diamino-3.3-coubazol, *traus. s.* et *p.* diaminostilbène, benzidinesulfone, mononitro et *m*-nitrobenzidine ; et des aldéhydes : benzoïque, *p.*-nitro et *p.*-diméthylaminobenzoïque, et *o*-vanilline. En traitant le coton préparé avec une solution alcaline de β-naphtol par les solutions diazoïques de différentes amines il a obtenu les couleurs suivantes : benzidine, brun ; thiobenzidine, rouge brun, benzidinesulfone, rouge-brun ; diamino-2.2 et 3.3-carbazols et *p.*-diaminostilbène brun foncé presque noir ; nitro-2-benzidine et *traus-o*-diaminostilbène, rouge clair ; *m*-dinitrobenzidine, orangé clair ; *o*-dinitrobenzidine, rouge grenat ; diaminodiphénylamine, rouge brun. Il étudie en outre la teinture du coton par les bis-azoïques obtenus avec la benzidine, la nitro-2, l'*o*- et la *m*-dinitrobenzidines, la thiobenzdine, la benzidinesulfone la diamino-3.3' diphnylamine le diamine-2,2'-carbazol, le *p* et le *traus-o*-diaminostilbène, d'une part, et l'acide aminonaphtoldisulfonique H, l'acide de chromotropique, ac. α-naphtol *p*-sulfonique la résorcine et l'acide naphtionique d'autre part. A l'exception des bis-azoïques dérivés de l'*o*-diaminostilbène et de l'*o*-dinitrobenzidine, tous teignent directement le coton ; tous, sans exception, teignent la laine en bain acide. La teinte est modifiée de façon plus profonde par la présence du soufre, comme dans la thiobenzidine que par la présence du groupe SO^2, comme dans la benzidine-sulfone, et du groupe NH dans le carbazol. L'introduction des groupements NO^2 dans ces composés paraît diminuer le pouvoir tinctorial.

P. CARRÉ.

III (*d*). — **OXINDOLS ET THIO-OXINDOLS**, par M. **C. MARSCHALK** (*J. f. Prakt. Chem.*, t. **88**, p. 227, 1913).

L'oxindol se prépare facilement à partir de l'isatine. A cet effet, on réduit d'abord celle-ci par l'hydrosulfite à l'état de dioxindol, puis ce dernier est réduit en oxindol par l'amalgame de sodium, en solution alcoolique et dans un courant de gaz carbonique. On peut encore l'obtenir à partir de la thionaphtènequinone du commerce, dont l'hydrazide nonne le thioindoxyle par l'action de la chaleur, avec dégagement d'azote. L'oxindol peut être transformé en isoconmarone, par l'intermédiaire de l'acide o-aminophénylacétique. Les propriétés chimiques du thiooxindol sont très voisines de celles de l'oxindol. De même que le thioindoxyle et l'isocomarone il forme un sel de sodium qui paraît exister sous 2 formes tantornères. Traité par l'acide azoteux il fournit la thionaphtènequinone-3-oxime. Il se combine avec les diazoïques pour donner des colorants azoïques qui sont peut-être identiques aux hydrazones de la thionaphtènequinone. Le thiooxindol donne des produits de condensation du type de l'indirubine, il peut donner des iso-indigos, le thio-3-naphtène-3-indol-indigo par exemple avec l'isatine, ce dernier est un produit brun capable de former une cuve avec l'hydrosulfite. Les dérivés dichlorés et dibromés possèdent des propriétés analogues.

P. CARRÉ.

Naturelles

III (*d*). — **AZAFRINE**, par MM. **C. LIEBERMANN ET W. SCHILLER** (*Berl. Ber.*, t. **46**, p. 1973, 1913).

L'azafrine n'est pas identique à la bixine comme le pense Van Hasselt. Les réactions de ces deux substances sont assez voisines, mais leurs teneurs en hydrogène diffère de 1 p. 100. Elles diffèrent surtout par la façon dont elles se comportent envers les acides organiques forts. Les réactions acides de l'azafrine constituent un bel exemple d'halochromie. L'azafrine peut taxer une, deux ou trois molécules de certains acides. La méthylazafrine, obtenue par l'action du sulfate de méthyle sur l'azafrine donne une série de sels analogues.

P. CARRÉ.

IV. — FIBRES TEXTILES

a) Généralités

IV (*a*). — **CELLULOSE (Hydrolyse de la —)** par MM. **R. WILLSTAETER ET L. ZECHMEISTER** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2401 ; 1913).

La cellulose ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique concentré ordinaire (D = 1,19) ni même dans l'acide de densité 1.196, mais se dissout rapidement dans un acide de densité supérieure à 1,2, par exemple dans un acide renfermant 41 % de HCl (D = 1,209 à 1,212 à 15°). La dissolution du coton ou du papier filtre ne demande que 10 secondes. Avec des acides de densité 1,204, 1.209 et 1,212 on peut obtenir des solutions contenant respectivement 7, 12 13 et même 15 % de cellulose. Les solutions sont d'abord incolores et claires après un jour il se forme un léger précipité, après plusieurs jours le liquide devient jaune et il se sépare une substance brun foncée. Les solutions de dextrose dans l'acide chlorhydrique se comportent d'une manière analogue. Lorsqu'on dilue la solution 30-45 minutes après sa préparation il précipite une cellulose plastique prenant par dessiccation l'apparence de la corne ; la solution ne réduit pas la liqueur cuprique même à l'ébullition.

L'addition d'iode à la solution donne une coloration foncée, moins caractéristique que celle obtenue avec l'hydrate de cellulose, mais résistant mieux au lavage que celle formée par l'hydrocellulose de Girard. Par le repos prolongé de la solution chlorhydrique, la cellulose est hydrolysée et la liqueur acquiert des propriétés réductrices. L'hydrolyse de la cellulose est plus facile à réaliser avec l'acide chlorhydrique qu'avec l'acide sulfurique, car elle est complète à froid en un jour ou deux et elle peut être suivie au moyen du polarimètre depuis le rendement théorique, en sorte que le problème de la saccharification quantitative de la cellulose et du bois, peut être regardé comme résolu. La solution chlohrydrique de cellulose est d'abord inactive ; pour une solution contenant 1 gr. de cellulose dans 10 cmc., l'activité optique se manifeste après une heure, et augmente jusqu'à atteindre le pouvoir rotatoire du dextrose, dans l'espace de 24 à 48 heures selon la concentration de l'acide. Cet accroissement n'est pas uniforme ; après un certain temps il croît plus lentement, reste constant, puis augmente à nouveau, ce fait indique la production d'un composé intermédiaire, probablement le cellobrose. Il est bon de noter aussi que le pouvoir rota-

toire du dextrose augmente énormément en solution chlorhydrique, il a été observé des accroissements, pour α_D, de 53° à 180°. Le bois de pin se dissout aussi rapidement dans l'acide chlorhydrique fumant, laissant insolubles 30 % environ de substances ligneuses qui sont plus pures que celles laissées par l'action de l'acide sulfurique.

L'acide iodhydrique concentré ne dissout pas le coton à froid. L'acide bromhydrique à 66 % (D = 1,78) le dissout facilement et complètement à 0°. L'acide fluorhydrique à 70-75 %, gélatinise le coton et le dissout rapidement

P. CARRÉ.

IV *a*). **CELLULOSE (Hydrolyse et acétolyse de la —)** par M. **H. OST** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **398**, p. 313, 1913).

La cellulose est facilement transformée en hydrocellulose par action de l'acide sulfurique dilué ; mais on ne peut obtenir par ce procédé plus de 50 % de dextrose. Il ne semble pas se former de produits intermédiaires entre l'hydrocellulose et la dextrose lorsqu'on traite la cellulose par les acides dilués. La dessiccation de la cellulose et de l'hydrocellulose à 100-105° est insuffisante pour les obtenir complètement anhydres, il faut les porter lentement à 105° et finalement chauffer à 120-125°. La cellulose de coton bien purifiée ne subit aucune perte de poids à 130-140° ; tandis que certains échantillons d'hydrocellulose sont déjà décomposés à 125-130°. L'hydrocellulose est moins hygroscopique que la cellulose. L'analyse élémentaire de la cellulose et de l'hydrocellulose, bien desséchées à 120°, donne sensiblement les mêmes résutats. La quantité d'eau fixée par la cellulose au premier stade d'hydrolyse est donc de l'ordre des erreurs d'analyse. Lorsqu'on hydrolyse la cellulose par l'acide sulfurique concentré il se forme d'abord des éthers acides de dextrines, qui, dilués et chauffés à 120°, se résolvent presque quantitativement en dextrose. La sulfolyse de la cellulose se fait mieux avec l'acide sulfurique à 70 % qu'avec un acide plus concentré. Quand la cellulose estacétylée, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, la solution perd peu à peu de sa viscosité, il se forme une série d'acétates de dextrines et finalement de l'octoacétate de cellobiose et du pentacétate de dextrose, ces produits renferment plus d'acide acétique combiné que le triacétate de cellulose.

Les meilleures conditions de transformation de la cellulose en acétates de dextrose consistent à traiter la cellulose, à 18-20°, pendant 4 à 6 mois, avec 11 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide acétique glacial et d'anhydride acétique additionné de 10 gr. d'acide sulfurique par 100 cmc. Il se sépare une certaine quantité d'acétate de cellobiose ; le liquide est versé dans l'eau, et le précipité bien sec extrait à l'éther ; la partie insoluble renferme de l'acétate de cellobiose et des acétates de dextrine intermédiaires, le premier se sépare par cristallisation dans l'alcool à 70 %, tandis que les acétates de dextrine sont précipités des liqueurs mères par l'eau. L'extrait éthéré du précipité et l'extrait éthéré de la portion soluble dans l'eau renferme l'acétate de dextrose, une portion des produits dissous se dépose à l'état de pentacétate cristallisé, l'acétylation des sirops résiduels donne encore du pentacétate. On obtient 60,6 % de produits cristallisés, si l'on tient compte des sirops incristallisables solubles dans l'éther le rendement atteint 92 %. Comme ces sirops sont identiques à ceux que fournit l'acétylation du dextrose, l'auteur en conclut que la molécule de cellulose est entièrement formée de résidus de dextrose.

P. CARRÉ.

IV *a*). **CELLULOSE (Les éthers benzoïques de la —)**, par MM. **H. OST** et **F. KLEIN** (*Zeit. f. Angew. Chem.*, t. **26**, p. 437, 1913).

Les auteurs étudient la benzoylation de la cellulose par la méthode Schetten-Baumann. On obtient un rendement maximum de 218 % lorsqu'on emploie 30 molécules de soude à 22,4 % pour 1 molécule de cellulose, et 3 molécules de chlorure de benzoyle pour 4 molécules de soude. Lorsqu'on opère en présence de la potasse le rendement maximum est de 211 % ; il s'obtient avec une lessive de potasse à 31,4 %, les proportions moléculaires étant les mêmes que précédemment. Une seconde benzoylation effectuée dans les mêmes conditions que la première permet d'augmenter le rendement, par exemple de 210 à 224 %. Le traitement des produits obtenus par divers solvants montre que l'on se trouve en présence d'un mélange fort complexe. Le mélange d'aniline et de phénol dissoïque combiné ; l'aniline seule dissout ceux qui en renferment de 61 à 65 %, tandis que le chloroforme dissout seulement les éthers plus riches, à 68-70 % d'acide benzoïque. Les éthers les plus riches en acide benzoïque, obtenus par benzoylation répétée, contiennent 72,6 % d'acide benzoïque ce qui correspond au pentabenzoate par molécule de cellulose en C^{12}. La benzoylation de la cellulose par le chlorure de benzoyle en solution pyridique fournit dse éthers renfermant jusqu'à 77 % d'acide benzoïque ce qui correspond au tribenzoate par molécule en C^6. Les éthers les plus riches ont été obtenus avec un léger excès de chlorure de benzoyle, par exemple avec les proportions $C^6H^{10}O^5 + 8\ C^5H^5N + 4{,}8\ C^6H^5.CO\ Cl$; on chauffe 3 heures à 120-130°. Les propriétés de ces éthers semblent indiquer que durant la benzoylation la molécule de cellulose subit une hydrolyse partielle.

P. CARRÉ.

IV *a*). **FIBRES TEXTILES (Action de l'ozone sur les —)**, par M. **C. DOREE** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **29**, p. 205, 1913).

Les fibres étudiées ont été traitées successivement par l'alcool, l'éther-alcool, l'éther, l'eau, pressées et suspendues dans une chambre traversée continuellement par de l'oxygène ozonisé à 1,5-2 % d'ozone. Leurs résistances à la rupture ont été mesurées après des temps divers. Si l'on exprime par 100 la résistance du tissu non soumis à l'action de l'ozone, on obtient les résultats suivants :

	COTON		COTON mercerisé		Coton gris 2 ou 3 mercerisé		[illegible]	
	Normal	après 24 heures de [illegible]	Normal	après 24 h. de [illegible]	[illegible]	après 10 h. de [illegible]	[illegible]	après [illegible] heures
Perte de poids o/o	—	12	—	—	—	—	—	4,7
C. p. 100	44,6	43,5	48,5	48,5	—	—	[illegible]	[illegible]
Absorption du bleu de méthylène selon Signon	0,3	2,1	[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Indice de cuivre	1,2	[illegible]	[illegible]	2,4	—	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Perte de poids par ébullition de 10 min. avec une solution de soude à 10 o/o	—	[illegible]	—	5°	—	—	—	[illegible]

Les modifications des caractères chimiques résultant de l'action de l'ozone à 2 + sont résumées dans le tableau suivant :

Durée de l'Action	Coton Egyptien 1/40	Coton Egyptien 2/80	Coton gris 2/60	Coton gris 2 60 mercerisé	Soie Viscose
0.5 h.	100	103	99	—	106
1	99	100	94	97	98
3	91	88	82	92	86
6	88	70	65	82	73
12	53	44	52	70	53

Le lin est très rapidement attaqué par l'ozone, avec production d'acide formique et de divers acides solides. La laine, soumise à l'action de l'ozone dans une atmosphère humide est à peine altérée après 6 heures, mais si l'on prolonge le contact, sa résistance à la rupture diminue ; quand elle est saturée d'eau la laine devient fortement acide. La soie légèrement humide est fortement attaquée par l'ozone.

P. CARRÉ.

VI. — MORDANTS

VI *d*) **SYNTANS (Tannins artificiels)** par M. **E. STRASNY** (*Chem. Ind.*, 15 août 1913).

Les syntans sont des succédanés du tannin, obtenus en chauffant les phénols avec l'aldéhyde formique en solution légèrement acide, et en solubilisant les produits résineux obtenus par un traitement à l'acide sulfurique. Le néradol D de la B. A. S. F. est un produit analogue. On obtient aussi des produits solubles dans l'eau en condensant des phénols sulfonés avec l'aldéhyde formique. Il se forme probablement dans ces réactions des dérivés du diphénylméthane qui se polymérisent en donnant des produits amorphes. Les syntans ressemblent aux extraits des tannins végétaux de couleur claire ; ils donnent des solutions aqueuses semi-colloïdales qui passent lentement à travers une membrane semi-perméable et qui donnent un précipité avec la gélatine. Ils donnent avec les sels de fer une coloration bleu violette foncée, et précipitent par l'acétate de plomb et le chlorhydrate d'aniline. Les syntans peuvent tanner la peau et être utilisés seuls ou mélangés d'autres agents tannants. Le néradol D employé seul donne un cuir de toucher rugueux. Il est spécialement recommandé pour l'obtention d'un grain bien blanc, et aussi en combinaison avec le tannage au chrome. Les acides libres des syntans précipitent les colorants basiques ; ils ne possèdent aucune affinité pour le coton.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

b) Procédés

VII *b*). **BLEU INDOPHENE (L'obtention des bleus et des rouges au moyen du —)** par M. K. **SCHEUNERT** (*Farber Zeit*, t. **24**, p. 419, 1913).

L'indigo, lorqu'il sert de couleur de fond, peut être remplacé par un colorant basique, le bleu indophène RF (M. L. B.). Ce dernier donne, sur mordant de tannin et d'antimoine une teinture presque semblable à celle de l'indigo ; laquelle fournit très facilement des décharges en blanc, même sur les fonds très foncés, quand on les traite par une pâte à 20 % d'hydrosulfite C', avec un court vaporisage suivi d'un lavage à froid. Les sulfites et les citrates d'ammoniaque et de soude, et les composés semblables exercent une action favorable sur le résultat. Pour les décharges colorées on peut employer la rhodamine 6GD ou B, le bleu thionine O, le jaune méthylène H, et d'autres colorants basiques. Le rouge obtenu avec la rhodamine 6GD et le jaune méthylène H, avec hydrosulfite CL sur fond bleu indophène est plus beau que celui obtenu par décharge au sel d'étain sur le même fonds. Le bleu indophène peut être remplacé par d'autres colorants azoïques du groupe des safranines, par exemple celles qui proviennent d'une copulation avec le phénol pour le noir et avec la diméthylaniline pour le vert. La solidité de ces teintures est très bonne, sauf au chlore.

P. CARRÉ.

VII *b*). **LAINE ET DEMI-LAINE (Teinture de la — avec effets de soie artificielle)**, par M. **P. SCHMIDT** (*Zeit. f. Farben Ind.*, t. **12**, p. 248, 1913).

Les deux modes les plus importants de teinture des tissus mi-laine sont le procédé en 3 bainsqui consiste à teindre d'abord la laine avec un colorant basique, et le procédé en un seul bain au moyen des colorants directs.

Après avoir rappelé les avantages et les inconvénients de chacun de ces procédés l'auteur montre que le premier, en ayant soin comme l'ont indiqué Beck et Beil (BREV. ALLEM. 237.338) de protéger la teinture de la laine par une charge de tannin ou de sels métalliques peut être appliqué aux tissus mi-laine avec effets de soie artificielle.

On teint d'abord la laine dans un bain, à 550 fois le poids du tissu renfermant le colorant acide avec 10 pour cent de sel de Glauber avec 3 à 4 % d'acide formique à 85 %, on laisse une demi-heure à l'ébullition ; selon que la nuance est plus ou moins foncée on ajoute 3 à 5 % de tannin et poursuit la teinture jusqu'à obtenir la nuance voulue. On lave avec soin et passe dans un bain neuf à 1.5-2.5 % d'émétique, à la température de 40°. La teinture de la laine est ainsi suffisamment protégée pour que l'on puisse maintenant teindre la fibre végétale au moyen de colorants directs, à la température de 50-70°. On emploie un bain, 25 fois le poids du tissu, de colorant substantif additionné de 0,25 à 0,5 % de soude et de 20 à 40 pour cent de sel de Glauber. Il est bon après teinture, de laver avec un bain légèrement acidulé par l'acide acétique. Comme la fixation des colorants substantifs sur la soie artificielle est facile et inégale, il est bon d'ajouter le colorant au bain en plusieurs portions

P. CARRÉ.

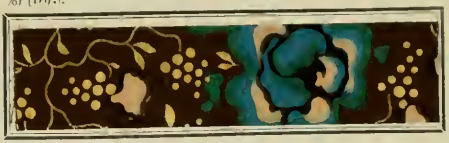
VII *b*). **TEINTURE DU CUIR EPAIS (Méthode rapide de — par les colorants acides)**, par M. **J. F. MOSELEY** *Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **29**, p. 297, 1913).

La teinture d'un cuir épais est rendue difficile par ce fait que les fibres arrêtent à sa surface la matière colorante en dissolution. Lorsqu'en effet on filtre sur un cuir épais une solution de matière colorante on constate qu'à partir d'une certaine profondeur assez faible la solution passe incolore ; la profondeur que peut atteindre la matière colorante est d'autant plus grande que le passage de la solution est plus rapide. L'auteur a eu l'idée, pour la teinture des cuirs épais, de faire passer sur eau la dissolution du colorant sous une pression telle que le colorant puisse pénétrre assez profondément. Il décrit l'appareil qu'il emploie à cet effet, lequel se compose d'une cuve renfermant la solution de matière colorante, d'une chambre contenant le cuir à teindre dans laquelle on fait passer la solution au moyen d'une pompe de compression.

N° 25 — Jaune benzoforme R
N° 26. — Le même traité avec 3 % formaldéhyde.

Nos 27, 28, 29. — Brunchromoxane RC (1, 2, 3 %) [Bg.].

N° 30. — Rouge benzoforme 3GL.
N° 31. — Le même traité avec 3 % aldéhyde formique



Nos 32 et 33. — Impression poudre métallique. — Manufacture N. Konchine.

N° 34. — Bleu triazol 3BX [O.]

N° 35. — Bleu triazol 2BX [O.]

N° 36. — Bleu triazol 3B [O.]

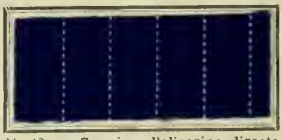
N° 37. — Cyanine d'alizarine directe 3G (2 %) [M.]

N° 38. — Bleu triazol 3BX [O.]

N° 39. — Cyanine d'alizarine directe G (3 %) [M.]

N° 40. — Bleu d'alizarine direct ESR (2 %) [M.]

N° 41. — Bleu d'alizarine direct ESB (2 %) [M.]

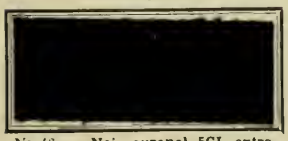


N° 42. — Cyanine d'alizarine directe R (3 %) [M.]

N° 43. — Violet sulfone B extra (2 %) [Bg.].

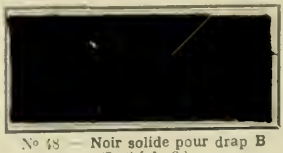
N° 44. — Cyanine d'alizarine directe 3R (2 %) [M.]

N° 45 — Jaune au chrome RO (3 %) [Bg.].



N° 46. — Noir auronal 5GL extra [W. I. M.].

N° 47. — Violet Victoria S4B (4 %) [O.].



N° 48 — Noir solide pour drap B (7 %) [I. C.]

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année | N° 206.— Tome XVIII | 1er Février 1914

FIXATION DES MATIERES COLORANTES BASIQUES AU MOYEN DE NAPHTOLS

par M. J. NIAGAVI

Le procédé spécial de fixation des matières colorantes basiques au moyen des naphtols et des sulfonaphtols, consiste à produire sur la fibre végétale, par un vaporisage rapide, un composé soluble qui outre qu'il posséde des affinités chimiques (analogues à celles du tannin) pour ces matières colorantes basiques, a également les mêmes propriétés fixantes mécaniques que l'albumine, la caséïne, etc., etc.

Un tel composé, au point de vue chimique semble être par lui-même un chromogène, puisqu'il peut donner lieu, en se salifiant, à une matière colorante (sans aucune importance) dont la teinte varie suivant le radical salifiable, introduit dans son groupement. Cette coloration modifie un peu la teinte des couleurs d'impression elles-mêmes et la modification est d'autant plus sensible avec les nuances claires, jaune, orangé, rouge, etc., etc.

La formule donnée par moi, à ce composé, indique comme chromophore :

(Anthraquinone)

Ce naphtol composé est insoluble dans tous les réactifs chimiques les plus énergiques et n'est même pas attaqué par eux :

Avec les acides, il n'éprouve aucune modification ;

Avec les alcalis, il achève de se salifier en se colorant d'une façon plus intense ;

Les réducteurs et les oxydants ne lui font subir aucun changement.

La formation de la laque couleur-naphtol nécessite un corps qui agisse comme catalyseur.

Les substances catalytiques sont très diverses ; elles sont toutes inorganiques et appartiennent, chimiquement parlant, à la même catégorie.

En général les corps catalytiques en question n'ont pas besoin d'être incorporés dans la couleur-pâte, parce que la matière colorante elle-même les fournit. Ce n'est que pour certains colorants de constitution chimique donnée, qu'il est absolument indispensable d'ajouter un catalyseur.

Les nuances des colorants fixés par le procédé indiqué précédemment sont d'un brillant et d'une pureté bien supérieurs aux teintes données par les mêmes colorants fixés à l'émétique-tannin : et cette supériorité tient uniquement à ce fait que le composé naphtolique insoluble que j'ai préparé est, par sa nature même, très brillant et très clair.

Grâce à la remarquable propriété qu'a ce composé de résister à l'action des réducteurs et des oxydants j'ai pu réussir à fixer des matières colorantes basiques-acides-substantives, au moyen de rongeants sur fonds teintés : dans la presque généralité des teintes directes associées ou non et même sur fond rouge para-grenat α-naphtylamine etc., j'ai obtenu d'excellents résultats.

Je dirai pour conclure que ce nouveau procédé de fixation des matières colorantes (même les laques et les poudres métalliques), permet d'obtenir des articles spéciaux avec des couleurs du plus beau brillant et très résistantes au lavage Il permet encore d'avoir des effets de couleurs basiques et de couleurs au naphtolate de soude (glace) accouplées, d'une préparation très facile et très rapide.

En ce qui concerne l'application de ce procédé aux rongeants, je me réserve de compléter mes expériences et d'en communiquer par la suite les résultats dans cette *Revue des Matières Colorantes*.

Novara,

Décembre 1913. J. NIAGAVI.

(J. trad.).

APPAREIL POUR LA DISSOLUTION DES EXTRAITS SECS DE QUEBRACHO ET LEUR DECOLORATION

par MM. Ch. FRIZ & Cie

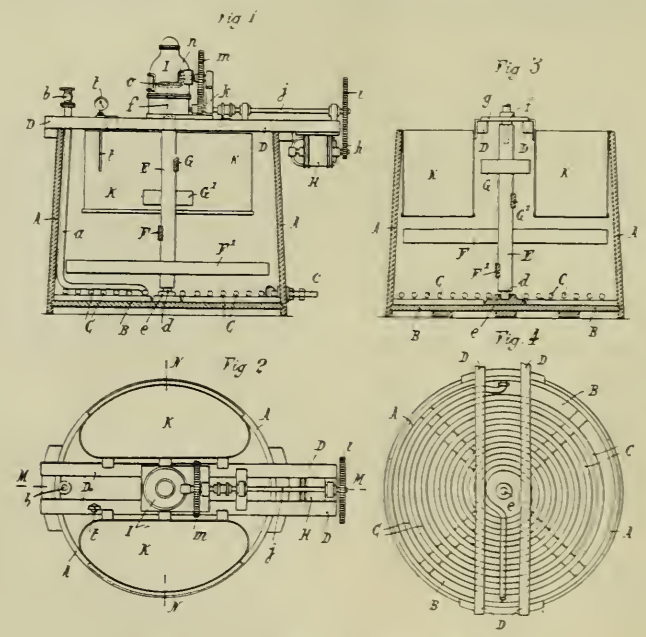
Il s'agit d'un appareil qui est particulièrement combiné en vue de produire la dissolution d'extrait sec de québracho pour en faire un extrait tannant soluble à froid, et de le décolorer plus ou moins complètement. On peut obtenir avec cet appareil toute la pigmentation rouge, au moyen de produits spéciaux.

L'appareil se compose d'une cuve A avec un fond B, sur lequel est disposé un serpentin en cuivre rouge C qui reçoit de la vapeur par un tuyau *a* muni à sa partie supérieure d'un robinet *b* ; la spirale extérieure du serpentin communique par un tuyau c avec l'extérieur, pour laisser sortir la vapeur de chauffage et l'eau condensée.

Sur le dessus de la cuve A sont fixés deux madriers D qui supportent les organes de commande de l'appareil, savoir : l'arbre vertical E d'un agitateur qui porte deux grands bras ou palettes F et F1 dont la longueur est presque égale au diamètre de la cuve A et deux bras ou palettes plus petits G et G1 qui sont montés sur la partie supérieure du dit arbre E. Cet arbre est de préférence en bois ; il se termine à sa partie inférieure par un pivot *d* engagé dans une crapaudine *e* fixée sur le fond B de l'appareil. A sa partie supérieure, l'arbre E porte un tourillon *f* qui passe dans un trou formé dans une traverse *g* reposant sur les deux longrines D.

Ces longrines D supportent à une extrémité, en dessous d'elles, l'électro-moteur H qui transmet le mouvement au tourillon supérieur *f* de l'arbre E par l'intermédiaire des engrenages *h i*, de l'arbre intermédiaire *j*, des engrenages *k m* et d'un engrenage d'angle *n o* disposé à l'intérieur du carter I qui coiffe l'arbre de l'agitateur. Un thermomètre *t*, supporté par les pièces supérieures D, plonge dans l'intérieur de l'appareil et permet de connaître constamment la température.

L'appareil reçoit des paniers K en cuivre rouge perforé dans lesquels on peut introduire l'extrait sec de québracho. L'appareil étant chargé, c'est-à-dire les paniers K contenant de l'extrait sec de



Appareil pour la dissolution des extraits secs de québracho

Fig. 1. — Coupe MM ; Fig. 2. — Plan ; Fig. 3. — Coupe NN ; Fig. 4. — Plan en dessus.

québracho, et la cuve A étant à peu près remplie d'eau, on fait arriver la vapeur par le serpentin et on met en mouvement par la dynamo motrice. Sous l'action combinée de l'eau chaude et de l'agitation, l'extrait de québracho (ou tout autre) se trouve dissous ; on le retire de l'appareil par un robinet disposé à la partie inférieure de l'appareil, et qui n'est pas représenté sur le dessin.

SUR QUELQUES MODES DE PREPARATION DES HYDROSULFITES

I

EMPLOI DE LA DETENTE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIQUIDE POUR LA FABRICATION DE L'HYDROSULFATE DE SODIUM

par **M. LOUIS DESCAMPS**

Les hydrosulfites sont obtenus par l'action de l'anhydride sulfureux sur le zinc métallique. Dans la pratique, on a recours soit au bisulfite de soude seul, soit au bisulfite avec addition d'acide sulfureux, soit à l'acide sulfureux en solution aqueuse ou autre, soit encore à un courant d'acide sulfureux gazeux arrivant dans un mélange de poudre de Zn et d'eau. Ces divers modes d'opérer donnent des hydrosulfites impurs, ou des hydrosulfites très dilués.

L'auteur a trouvé qu'en faisant agir d'une manière nouvelle l'acide sulfureux anhydre sur un mélange d'eau et de poudre de Zn, on arrive à un résultat nouveau, et en quelque sorte parfait. Dans le nouveau procédé, dont il désire s'assurer la propriété exclusive, on fait détendre l'anhydride sulfureux liquéfié dans un mélange d'eau et de poudre de Zn. Le refroidissement opéré par la détente de l'acide sulfureux et l'action différente de l'anhydride sulfureux liquéfié, comparé à l'acide sulfureux gazeux, permet d'obtenir de l'hydrosulfite de Zn suivant la réaction : $2SO^2 + Zn = S^2O^4Zn$.

L'hydrosulfite de Zn est obtenu tout à fait pur au rendement maximum par rapport à l'acide sulfureux employé, et il suffit que la quantité de Zn métal en poudre soit suffisante pour assurer la réaction théorique sans déperdition d'acide sulfureux.

En coulant l'hydrosulfite de Zn pur concentré ainsi obtenu dans une lessive de soude caustique très concentrée, on obtient d'un côté de l'hydrosulfite très pur et de l'autre de l'oxyde de Zn très peu hydraté, c'est-à-dire dans un état physique favorable à la filtration. Les quantités de SO^2, de Zn métal en poudre et de soude caustique à employer sont rigoureusement conformes aux chiffres théoriques calculés en produit pur d'après les équations suivantes :

$$2SO^2 + Zn = S^2O^4Zn$$
$$S^2O^4Zn + 2Na.OH. = S^2O^4Na^2 + O + H^2O.$$

Enfin pour assurer la précipitation parfaite de Zn et faciliter la filtration, on peut ajouter après la réaction de la soude caustique un peu de carbonate de soude ou autre précipitant des sels de Zn.

L'oxyde de Zn obtenu est dans un état de pureté suffisante pour pouvoir être employé dans divers usages industriels.

Le procédé décrit ci-dessus est réalisé, à titre d'exemple, à l'aide des appareils suivants :

1° D'une colonne de fabrication en cuivre ou autre métal approprié, avec double enveloppe réfrigérant, la hauteur de cette colonne étant calculée de telle façon que l'anhydride sulfureux est absorbé sans perte.

2° D'un malaxeur pour la précipitation de l'oxyde de Zn pourvu également d'une enveloppe refroidissante.

3° D'un filtre-presse à lavage parfait et d'un réfrigérant en plomb, composé de deux tubes concentriques permettant le refroidissement complet de l'hydrosulfite de soude à l'abri de l'air.

Les solutions d'hydrosulfite ainsi obtenues sont très pures et dans un état éminemment favorable à la précipitation, à l'état anhydre, de l'hydrosulfite de soude par les moyens appropriés des réactions chimiques faisant partie du domaine publique. (B. F. 459.144).

Nous croyons savoir que ce procédé est déjà employé, avec succès, dans un certain nombre d'établissements ; vu son intérêt il ne peut manquer de se développer rapidement.

II

FABRICATION ELECTROLYTIQUE D'HYDROSULFITES

par l'**ACTIEN-GESELLSCHAFT FUR ANILIN-FABRICATION**

Malgré de nombreux essais, la fabrication électrolytique des hydrosulfites n'a pas encore pu être réalisée pratiquement d'une manière industrielle. Dans les premières recherches qui ont été faites dans cette voie, on attachait une importance capitale à maintenir exempte d'acidité non combiné la solution contenant les bisulfites à réduire, en raison de la forte décomposition que subit l'acide hydrosulfureux libre (brevets allemands n° 125.207 du 2 juillet 1898 et n° 129.861 du 2 juillet 1899). Elbs et Becker ont opéré dans une solution fortement acide et c'est là la cause de leur insuccès (v. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1904, page 361). A

remarqué aussi que la décomposition est proportionnelle à la quantité d'hydrosulfite en présence. Pour rendre cette décomposition purement chimique de l'hydrosulfite une fois formé sans inconvénient, il préconise l'emploi de volumes de courant anormalement petits ou, en d'autres termes, l'emploi de concentrations de courant très élevées, afin de faire devancer de beaucoup la vitesse de décomposition par la vitesse de formation.

Or, on a constaté que l'on peut obtenir aussi, avec tout volume normal de courant, une concentration élevée en hydrosulfite, si l'on choisit d'une façon exacte les concentrations en bisulfite et si l'on opère au-dessous de températures déterminées. Le nouveau procédé présente ces caractéristiques essentielles que l'on ne part pas de solutions de bisulfite concentrées neutres, mais on emploie des solutions faibles de bisulfite, auxquelles on peut ajouter en toute quantité voulue des sels neutres, par exemple des sulfites, des chlorates ou des sulfates. Au fur et à mesure que le bisulfite disparaît au cours de l'électrolyse, on ajoute de nouvelles quantités de bisulfite à l'état de sel solide ou dissous, de manière que la concentration en bisulfite reste toujours faible.

On a constaté, d'autre part, que l'observation des températures exactes est un point d'une importance extrême pour l'exécution de l'électrolyse. En effet, tandis que les essais étaient effectués jusqu'à présent à des températures de 20 à 30°, on a remarqué que la rapidité de décomposition diminue considérablement au-dessous de 20° ; c'est ainsi, par exemple, que pour une solution qui renferme dans 100 cm³ 27 grs. de bisulfite de sodium, 0,4 gr. de sulfite et 7,5 grs. d'hydrosulfite de sodium, la perte par décomposition est, à 25°, près de 7 fois aussi forte qu'à 3°. Il convient de faire remarquer que, d'une manière générale, on ne doit pas dépasser la température de 15° dans l'exécution de l'électrolyse. L'observation de températures basses exactes permet d'éviter presque complètement la décomposition de l'hydrosulfite, même en présence de fortes solutions de bisulfite. La densité du courant à la cathode peut varier dans de larges limites, par exemple de 1 à 15 ampères par dm².

Exemple I. — On électrolyse à la température de 0° une solution qui renferme dans 100 cm³ 5 g. de bisulfite et 20 grs. de sulfite. Au fur et à mesure que le courant électrique consomme le bisulfite, on ajoute au catolyte de bisulfite solide. On obtient des solutions d'hydrosulfite saturées.

Exemple II. — On électrolyse à la température de 3° une solution qui renferme dans 100 cm³ grs. de bisulfite et 0,1 gr. de sulfite. On obtient une concentration en hydrosulfite de 14 grs. par 100 cm³.

On peut exécuter la réaction dans des conditions particulièrement avantageuses et obtenir des rendements excellents, si l'on fait arriver dans l'élec- la suite de nouveaux essais, K. Jellinek a montré que, même en présence des bisulfites neutres, l'acide hydrosulfureux produit pendant l'électrolyse est décomposé par la voie purement chimique en bisulfite et en thiosulfate. Ce chercheur a trolyte — dans lequel l'électrolyse forme constamment de l'alcali — des acides libres et plus spécialement de l'acide sulfureux libre. On réalise ainsi une production continue de bisulfite qui, aussitôt formé, se trouve soumis à l'électrolyse, et on peut, par suite, partir d'un sel neutre quelconque, d'un prix peu élevé, par exemple du sel commun, et le transformer par cette voie en bisulfite et en hydrosulfite. Il est préférable cependant de commencer le procédé en présence de bisulfite déjà formé, afin que le courant puisse opérer la réduction dès le début. Il est évident que l'on peut aussi partir par exemple de sulfite neutre et transformer ce dernier en bisulfite par l'addition d'un acide et plus spécialement aussi par l'introduction d'acide sulfureux, puis introduire d'une manière continue, pendant l'électrolyse, de l'acide sulfureux en quantité appropriée. La possibilité d'exécuter la réaction dans ces conditions, plus spécialement par l'admission d'acide sulfureux, d'une manière avantageuse, est absolument nouvelle et surprenante. En effet, Elbs et Becker aussi bien que Jellinek considéraient que l'introduction d'acide sulfureux était directement nuisible, ou ils craignaient, dans le cas de l'emploi d'acides, et même de sels neutres, une migration nuisible des cathions dans le compartiment anodique. Mais les expériences ont prouvé que ce danger n'existe pas.

Les exemples suivants feront bien comprendre ce mode d'exécution du nouveau procédé :

Exempie III. — On part d'une solution qui renferme dans 100 cm³ 5 grs. de bisulfite et 20 grs. de sulfite. On exécute l'électrolyse, en amenant au catolyte de l'acide sulfureux dans la mesure où le courant consomme le bisulfite. On peut opérer par exemple à la température de 25°. On obtient une solution d'hydrosulfite saturée.

Exemple IV. — On prend une solution qui renferme dans 100 cm³ 5 grs. de bisulfite et 20 grs. de sel commun, et on électrolyse à la température de 5° en faisant arriver au catolyte de l'acide sulfureux au fur et à mesure de la consommation du bisulfite par le courant. On obtient une solution d'hydrosulfite saturée.

Exemple V: — On électrolyse à la température de 0° une solution qui renferme dans 100 cm³ 3 grs de bisulfite et 0,1 gr. de sulfite. Au fur et à mesure que le bisulfite est neutralisé en sulfite, par le courant, on introduit de l'acide sulfureux. On obtient ainsi des solutions d'hydrosulfite saturées.

Le procédé de fabrication électrolytique d'hydrosulfites décrit ci-dessus peut être transformé en un procédé continu. Dans ce but, on fait arriver d'une manière continue la solution à électrolyser contenant le bisulfite, d'un réservoir dans un nombre quelconque d'éléments électrolytiques, d'où elle est ramenée au réservoir, puis le cycle recommence. La disposition est comprise de telle façon que la plus grande partie de la solution se trouve toujours dans le réservoir, tandis qu'une petite partie seulement de la solution circule dans les éléments. Au fur et à mesure de la consommation, le bisulfite peut être régénéré par l'arrivée à la solution d'un acide, de préférence l'acide sulfureux.

Le cycle se répète jusqu'à ce que la teneur voulue en hydrosulfite soit obtenue. Lorsque l'électrolyse est terminée, on peut vider complètement les appareils et les recharger, ou bien on peut isoler, c'est-à-dire retirer du service le réservoir contenant la solution électrolysée, et mettre en service à sa place un autre réservoir contenant de la solution fraîche. L'enrichissement de la solution en hydrosulfite peut être poussé à un point tel qu'on puisse séparer ce sel par cristallisation. L'eau-mère retourne au traitement.

Au lieu d'opérer suivant le cycle ci-dessus, on peut utiliser un système électrolyseur qui se compose d'éléments disposés en série, en nombre tel que la solution possède la teneur voulue en hydrosulfite en quittant le dernier élément. Il est préférable de coupler ces éléments en parallèle par rapport au courant électrique, afin que le courant leur soit distribué proportionnellement à la dépolarisation.

Un mode spécial d'exécution du procédé consiste à produire le bisulfite immédiatement avant l'entrée dans le système électrolyseur en acidulant des solutions de sulfite, de préférence avec de l'acide sulfureux, et à neutraliser le bisulfite non utilisé aussitôt au sortir du système.

Afin d'éviter une perte en sulfite et en hydrosulfite par la migration d'ions qui peuvent aussi exercer une influence défavorable sur le procédé anodique, il convient d'envoyer un courant de liquide à travers le diaphragme dans le sens vers la cathode. Ce courant de liquide doit être assez énergique pour dominer le transport électrolytique. Ce moyen présente notamment une importance spéciale, dans le cas où on désire l'obtenir, outre l'hydrosulfite, du chlore. Il est avantageux d'employer deux ou un plus grand nombre de diaphragmes et de faire traverser ces diaphragmes successivement par le liquide. Grâce à l'intervalle existant entre les différents diaphragmes, les sels cathodiques qui ont pu migrer malgré le courant de liquide sont dilués par la solution anodique à un point tel que le transport électrolytique vers l'anode s'accomplisse ensuite de la façon la plus parfaite par les sels anolytiques prépondérants. Le cas échéant, on peut aussi faire circuler entre les diaphragmes une solution de sel appropriée, destinée à enlever totalement les sels anolytiques aussi bien que les sels catolytiques qui ont pu y pénétrer (B. F. 459.318).

III

OBTENTION D'HYDROSULFITES ANHYDRES AVEC DES SOLUTIONS AQUEUSES D'HYDROSULFITES

par la CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON

D'après la bibliographie qui existe actuellement sur la question des hydrosulfites, on n'est pas encore parvenu à obtenir directement un produit concentré, anhydre et inaltérable par simple évaporation à sec dans le vide de solutions aqueuses d'hydrosulfites.

Par suite, pour obtenir jusqu'à ce jour des hydrosulfites anhydres, on devait le plus souvent séparer d'abord les hydrosulfites de leur solution, puis les soumettre, après séparation de leur solution, à une opération particulière de dessiccation.

Le brevet allemand 191.594 du 27 septembre 1906 montre entre autres, avec toute la clarté désirable quels mauvais résultats l'homme du métier pouvait attendre de la fabrication d'hydrosulfites anhydres par évaporation directe de solutions aqueuses. Ce brevet qui concerne la préparation d'hydrosulfite de sodium hydraté cristallisé, par évaporation de sa solution dans le vide, indique expressément que l'évaporation ne peut pas être poussée jusqu'à dessiccation complète du produit, parce qu'il serait alors impossible d'éviter un surchauffage local.

Pour ce motif, le brevet mentionne explicitement qu'il doit toujours rester du liquide de cristallisation ; à la vérité, la concentration ne doit être poussée que jusqu'à ce que le volume employé soit réduit au 1/3 environ.

Suivant ce procédé, on ne pouvait donc obtenir, par évaporation directe des solutions, que des hydrosulfites hydratés cristallisés qui, comme on le sait, sont impossibles à conserver. Sans doute, le brevet allemand 200.291 du 16 novembre 1906, a indiqué un procédé qui permet d'obtenir de l'hydrosulfite anhydre de concentration élevée à partir d'une bouillie d'hydrate d'hydrosulfite et même à partir de solutions d'hydrosulfite concentrées, à la condition de faire évaporer très vite cette solution par égouttage sur des surfaces chauffées à haute température.

Or, des essais de la *Société Chemische fabrik Griesheim-Elektron* ont montré que, contrairement aux considérations admises jusqu'à ce jour dans la pratique et consignées dans la bibliographie, on parvient, dans le travail pratique en grand, à obtenir en proportion avantageuse des hydrosulfites anhydres, concentrés et inaltérables par simple évaporation dans le vide de la solution d'hydrosulfite, si l'on prend soin d'éviter la formation de grumeaux par un brassage continu et approprié du contenu du récipient.

L'évaporation peut s'effectuer dans de simples appareils en fer pour l'évaporation dans le vide, en agitant continuellement au moyen de dispositifs d'agitateur, par exemple d'appareils agitateurs à râteau, qui empêchent la formation de grumeaux.

La température doit être maintenue à 30-35° C. pendant l'évaporation de l'eau, puis élevée progressivement à la température maxima de 100° C.

L'exécution du procédé sur une grande échelle conduit à de bien meilleurs résultats que le travail sur de petites quantités.

En évaporant dans le vide 100 litres d'une solution d'hydrosulfite de sodium fraîchement préparée, en évitant la formation de grumeaux. On obtient une bonne proportion d'une poudre fine et régulière contenant 90 à 95 % $Na^2S^2O^4$.

L'HARMONIE DES COULEURS

par **F. V. KALLAB** (1)

Bien que la couleur soit avec la forme un de nos éléments les plus importants de relation avec le monde extérieur, la science des couleurs n'est que très rudimentaire. Il est facile de se rendre compte que la vue des couleurs est un phénomène purement psychique ; il faut remarquer que les notions de « rayons de lumière colorés » et de « corps colorés » sont trop souvent prises l'une pour l'autre. Pendant que les rayons de lumière colorés constituants de la lumière blanche peuvent redonner du blanc par une recomposition convenable et que le mélange de rayons colorés est par suite additif on obtient du noir dans les mêmes conditions avec des colorants, en mélangeant par exemple des quantités équivalentes des trois colorants principaux (rouge, jaune et bleu). Le mélange de couleurs est substractif. C'est ce dernier qui entre en considération en première ligne dans la vie pratique. Pour mettre en évidence de façon la plus simple possible et par suite systématique le rôle substractif du mélange de couleur dans l'absorption des rayons lumineux, l'auteur a construit un appareil qu'il nomme « analyseur de couleurs », et cela pour les raisons suivantes. Il rend possible tout d'abord l'analyse et la synthèse des mélanges de couleurs ; il permet aussi de déterminer des harmonies, cela sur des bases scientifiques certaines ; il permet enfin de résoudre d'autres questions du domaine des couleurs, il peut ainsi revendiquer le nom d'appareil universel (2).

L'« analyseur de couleurs » se compose de trois disques de grosseurs différentes, transparents, tournant autour d'un axe commun. Chacun de ces disques présente en dix secteurs de cercle des graduations d'une même couleur primaire saturée ; il existe ainsi un disque rouge, un jaune et un bleu ; les gradations portent à la périphérie du disque des numéros de 1 à 10, le numéro 10 désignant la plus foncée. En plus de ces trois disques il en existe un quatrième gris ; il comprend 20 secteurs et compte dix gradations de gris alternant avec des secteurs non colorés. Toutes ces gradations de teinte sont très exactement établies (3). Le disque bleu est mastiqué sur la tête d'une tige orientable, les disques rouge, jaune et gris sont placés sur lui, on peut les faire tourner autour de l'axe commun au moyen de boutons fixés sur le côté. Tout le système est bloqué en serrant une vis surmontant l'ensemble des disques.

Si cet appareil se trouve à l'état que nous appellerons « de repos », c'est-à-dire, si les mêmes numéros de chaque couleur sont superposés, il apparaît en sept anneaux concentriques 70 teintes colorées, de clarté différente ; dans les anneaux 1, 3 et 5 ce sont les gradations des couleurs primaires, dans les 2, 4 et 6 les gradations des couleurs secondaires, et dans le septième anneau la teinte de mélange des couleurs tertiaires, soit du noir commençant par un gris très clair. A l'intérieur de chaque secteur, les couleurs apparaissent dans l'ordre des couleurs de l'arc-en-ciel, dans lesquelles manque le bleu indigo qui n'est pas une couleur pure mais une terne. Les couleurs complémentaires sont visibles aussi et chaque secteur établit la composition des couleurs tertiaires apparaissant dans le septième anneau. On voit ainsi à côté de la couleur même de mélange ses constituants propres dans leurs proportions exactes, déterminables d'après les chiffres de la paroi. Des échantillons de papier servent sur les disques comme « fenêtres de couleurs »; leur ouverture permettant de voir des sections séparées du tableau entier des couleurs. Une première fenêtre donne la possibilité de voir des secteurs complets, les couleurs primaires, secondaires et tertiaires et les constituants de celles-ci ; une deuxième donne exclusivement les couleurs complémentaires, et — en utilisant le disque gris — à côté de la complémentaire pure la complémentaire coupée par le gris. Une troisième fenêtre « combinée » permet l'isolement d'une seule couleur à volonté.

L'appareil peut d'ailleurs être établi sur une teinte donnée comme base par déplacement des disques ; pour chaque déplacement de la gamme des rouges il apparaît dans les gammes oranges et violettes dix nouvelles couleurs, tout comme dans les zones externes de mélange. Si la gamme des jaunes est seule déplacée, il apparaît des nuances dans la gamme orange (mais en ordre renversé), dans la gamme verte et dans la zone de mélange. Si l'on déplace les deux gammes ensemble, il apparaît de nouveaux tons de couleurs assemblées en dehors de la zone de mélange. Mais on obtient la plus grande diversité des teintes de mélange en déplaçant ces gammes d'intervalles divers à partir de l'origine. On peut en opérant systématiquement créer à partir des 70 couleurs du début, à l'état appelé du « repos », 300 couleurs secondaires et 1880 couleurs tertiaires, soit en tout 2210. On peut déduire immédiatement leur composition des nombres relatifs aux secteurs et marqués sur le pourtour. Par application d'une fenêtre de couleurs, on peut isoler pour l'œil les couleurs seules. Nous voyons par exemple un brun qui se compose de 4/10 de rouge, 9/10 de jaune et 1/10 de bleu. Nous pouvons naturellement déterminer très exactement les couleurs secondaires, par exemple le rouge violet composé de 6/10 de rouge et 2/10 de bleu, et aussi les couleurs primaires, par exemple 3/10 de rouge.

Le nombre des couleurs réalisables peut encore être élevé par l'emploi concomittant de la gamme grise.

Puisque de cette manière les différentes colorations peuvent être déterminées et calculées avec précision d'après leurs mélanges, l'appareil permet d'établir une

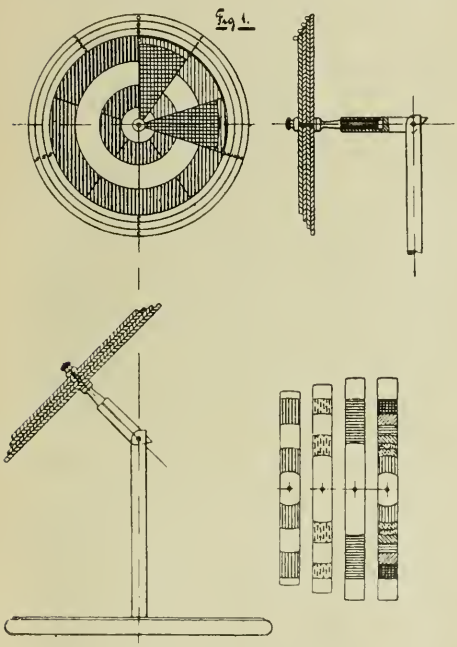
(1) Exposé expérimental devant la réunion générale de la société allemande d'Encouragement à la photographie, tenue à Francfort le 15 octobre 1912. Traduit d'après la « Photographische korrespondenz », décembre 1912.

(2) Cet appareil est protégé en Allemagne par un modèle et cinq brevets. Il est aussi breveté en Autriche, France, Angleterre et Amérique.

(3) Il faut bien remarquer que chaque secteur du cercle n'est pas teinté uniformément du centre à la périphérie mais présente à partir du centre une partie incolore, une partie teintée, une nouvelle partie incolore, une nouvelle partie teintée. Il en résulte en réalité deux anneaux colorés, dont la largeur est variable pour chacun des disques rouge, jaune et bleu, ce qui permet des suppositions partielles (N. d. T.).

nomenclature rationnelle internationale des couleurs, et il a été, en effet, proposé dans ce but par le prof. doct. Waetzoldt, au IXe Congrès international de l'histoire de l'Art, à Munich. Le brun ci-dessus serait ainsi désigné par $R_1 J_0 B_1$. Chaque praticien pourrait l'établir et chaque possesseur d'un « analyseur de couleurs » pourrait trouver sa formule et le demander télégraphiquement. Le nombre déjà indiqué de tons est suffisant pour la pratique. Donnons comme exemple le Dr G. A. Becker qui, dans sa dissertation d'il y a deux ans, sur « la relation entre la couleur et la constitution des colorants pyridiniques des amines secondaires », a employé l'appareil à la détermination des nuances de 40 colorants nouveaux. Les données de l'appareil croissaient avec les lignes d'absorption des colorants.

Le Dr Ottomar Wolff a de même déterminé au moyen de l'analyseur les colorations que prennent



Analyseur de couleurs Kallub

par l'action de la chaleur les solutions de diaminobenzhydrol.

L'exemple classique suivant servit à l'auteur pour l'exposé de la méthode d'une analyse physique des couleurs : celui du pourpre des anciens, qui est celui que le professeur Dr P. Friedlander a tiré du Murex brandaris (1). L'expérience fut conduite de la manière suivante. L'appareil fut placé devant une fenêtre recevant la lumière indirecte du soleil (orientée de préférence au nord) et dans la position indiquée par la figure III et les échantillons de coton teints pour l'expérience placés sur le plateau à pied recouvert d'un enduit blanc. Ensuite le n° 6 de la gamme des rouges fut placé en face du n° 1 de la gamme jaune et du n° 3 de la gamme bleue. Il se produit ainsi dans la zone de mélange une teinte correspondant au pourpre antique et pouvant être désignée au moyen du système des gammes par les chiffres suivants (en employant la numération décimale normale).

6/10 rouge
1/10 jaune
3/10 bleu

Le pourpre des anciens peut ainsi être désigné comme un violet-rouge terni.

Violet de 5/10 rouge, 2/10 bleu } terni par un

Gris de 1/10 rouge, 1/10 jaune, 1/10 bleu } Comme il apparaît dans la zone de mélange du secteur I de l'appareil à l'état de repos.

Il faut faire remarquer que pour comparer commodément la couleur à analyser et la teinte obtenue sur l'analysateur, il est bon de placer une « fenêtre » isolant pour l'œil la teinte intéressante. L'analyse se fait très rapidement lorsque l'on s'est familiarisé à l'avance avec le maniement de l'appareil. Les 2.000 teintes possibles peuvent être toutes obtenues dans l'espace d'un quart d'heure, c'est-à-dire qu'une analyse doit être faite en quelques minutes.

La définition du pourpre des anciens comme un « violet coupé » (gebrokenes Violet) conduit à la conception d'une nouvelle utilisation pleine d'intérêt de l'analyseur de couleurs : la gamme des gris.

Cette gamme a les buts suivants :

I. — D'augmenter le nombre de tons définissables par l'appareil. Puisque la gamme grise peut être désignée, ainsi que le gris de la zone de mélange, comme un mélange en quantités équivalentes de rouge, de bleu et de jaune, on peut considérer dans le calcul son emploi accessoire comme une addition de plus ou moins grandes quantités de ces couleurs fondamentales. Quand par suite les couleurs de la zone de mélange particulièrement plus claires ne conviennent plus, la gamme grise permet dans beaucoup de cas d'approcher suffisamment la teinte donnée. Ou bien on a recours aux gammes des six couleurs principales qui, ajoutées à une des teintes de la gamme des gris, donneront la nuance désirée. On arrive ainsi à s'approcher le plus près possible de la vérité. Mais là où la gamme des gris devient indispensable, c'est dans l'établissement des différentes teintes « ternes » d'une couleur pure. Quand par exemple un orangé composé de Rouge 4, Jaune 8 est terni par le n° 1 de la gamme grise, composée des quantités minima de 1 60 de Rouge, Jaune, Bleu, qui correspond à :

Orangé { 4 10 Jaune, 8 10 Rouge } { 1 60 Jaune, 1 60 Rouge, 1 60 Bleu } il est analogue à { 25 60 Rouge, 49/60 Jaune, 1/60 Bleu }

II. — L'examen des équivalences existant dans la représentation des couleurs tertiaires de mélange par les deux méthodes les plus importantes suivantes :

a). Mélange de couleurs primaires plus ou moins pures ou bien d'une couleur primaire et d'une secondaire.

b). « Rabattement » de couleurs primaires ou secondaires plus ou moins pures par addition de noir, en l'espèce de gris.

Par exemple une couleur sur tissu, composée à partir des colorants par le mélange de :

4/10 Rouge, 6/10 Jaune, 1/10 Bleu

est obtenu par les méthodes graphiques, avec un orangé (par ex. du chromorange), foncé avec une quantité

(1) La matière colorante est, d'après Friedlaender, un 6-6-dibromo-indigo. Il fallut 12.000 Murex pour obtenir 1,5 gr. de produit pur.

déterminée de noir. comparable à du gris convenablement foncé.

4/10 Rouge 6/10 Jaune 1/10 Bleu	donnent un brun	Orange	3/10 Rouge 5/10 Jaune	donnent un brun qui ne demande qu'une légère correction pour être identique au brun précédent.
		Gris	1/10 Rouge 1/10 Jaune 1/10 Bleu	

Gamme des gris combinés

III. — En dehors de cela, la gamme des gris conduit à l'établissement de couples de teintes harmoniques, d'après le principe suivant : Une teinte pure s'harmonise avec sa teinte complémentaire « rabattue » par du gris. » Un exposé de l'harmonie des couleurs suit immédiatement.

La gamme ordinaire des gris simples conduit à la construction de gammes grises combinées se composant d'un disque rouge, d'un jaune et d'un bleu. Quand ces 3 gammes se conviennent exactement les unes avec les autres, elles donnent l'impression d'une gamme grise unitaire. Cette gamme grise combinée fut considérée au début comme ne pouvant avoir qu'un rôle accessoire, mais elle s'est révélée comme un excellent moyen de démonstration, car elle permet de démontrer expérimentalement, la presque totalité de la science des couleurs. En dehors de l'établissement des trois couleurs primitives, cet appareil permet l'établissement, de la façon la plus facile, des couleurs secondaires, aussi bien dans un état normal que dans leurs combinaisons nuancées, ainsi que l'obtention de noirs par superposition des trois gammes. Il s'ensuit de façon saisissante un aspect monotone très caractéristique. Les 3 couples de couleurs complémentaires rouge-vert, jaune-violet et bleu-orangé, apparaissent cependant dans leur valeur réelle, les uns après les autres, par décalage approprié. D'autres décalage permettent d'obtenir, d'une façon systématique, 2.210 teintes, sur l'indication de la composition des couleurs composées, et alors apparaissent à chaque instant des associations harmonieuses de couleurs.

La gamme grise combinée démontre expérimentalement que le noir, qu'on a l'habitude de définir comme un manque de couleur, peut être considéré, ainsi que le blanc dont il est l'antipode, comme base de toutes les couleurs. Elle est propre, grâce à cela, et surtout lorsque les gammes n'ont que cinq gradations, à faciliter les premières investigations dans l'étude des couleurs. Alliée à une gamme grise simple, elle peut encore servir dans plusieurs buts.

En dehors de l'analyseur décimal normal, composé de gammes circulaires de 20 cm de diamètre (plaques de celluloïd) il existe un appareil semblable, mais n'ayant que 10 cm de diamètre c'est-à-dire ayant la forme la plus réduite ; puis un appareil composé de gammes de 20 cm de diamètre divisées en 20 gradations et permettant, sans l'aide d'une gamme grise, de faire apparaître environ 10.000 couleurs.

Le nombre de tons colorés théoriquement formés monte à 210.000 avec l'aide d'une gamme grise de forme, à 20 gradations. Si l'on construisait un appareil de 1 mètre de diamètre avec des gammes centésimales, le nombre de tons susceptibles théoriquement d'être obtenus monterait à 6.400.000.

On a aussi exécuté un modèle comprenant des gammes à cinq degrès seulement et permettant avec l'aide d'une gamme grise d'obtenir environ 1.500 couleurs. Cet appareil est de plus utilisable pratiquement dans bien des cas. Des appareils semblables avec des gammes à trois degrés seulement seraient très utiles, car ils pourraient démontrer les propriétés essentielles des couleurs. Remarquons que des appareils spéciaux pourraient être construits, pour des usages techniques, avec des gammes de couleurs déterminées pour la détermination desquelles ils pourraient servir (colorants de nuances spécifiques, colorants du groupe de l'Indigo, colorants à mordant comme l'alizarine, etc.).

On a conçu aussi un appareil dans lequel les gammes possèdent une forme rectiligne, puis un modèle à gammes à cinq degrés, sur verre (85 m/m de diamètre). Ce dernier appareil de petit modèle a été utilisé pour des conférences avec projections.

L'analyseur possède l'avantage, très précieux pour ceux que la photographie des couleurs intéresse, de donner des aperçus très nets des mélanges de couleurs et surtout de mettre en évidence le résultat qu'aura pour les yeux le mélange de différentes couleurs.

Harmonie des couleurs

Il est connu qu'une association de couleurs est la plus harmonieuse lorsque la somme des couleurs donne du blanc (dans le sens additif) ou du noir dans le sens soustractif).. C'est le cas pour les trois couleurs : rouge, jaune et bleu. Pourtant le contraste qu'elles donnent est en général trop marqué, ainsi que pour les couleurs pures complémentaires pour que l'harmonie ait lieu en dehors de quelques cas spéciaux ; on obtient au contraire de très bons résultats lorsqu'on rabat une des deux couleurs complémentaires par du noir.

Pour la démonstration de ce principe, on met, à l'« état de repos » un appareil additionné d'une gamme grise et munie d'un diaphragine n° 2 sur sa partie postérieure. Trois groupes de couleurs complémentaires apparaissent alors rabattues jusqu'à moitié par du gris, rouge-vert, jaune-violet, bleu-orangé. Leurs degrés d'intensité sont différents et il en résulte un tableau coloré compliqué, mais tout à fait harmonieux (douze couleurs). On obtient aussi des associations harmonieuses lorsqu'on élimine un ou deux couples de couleurs

Il résulte de cela qu'il y a quatre manières possibles d'obtenir des couples harmonieux de couleurs :

a). Chaque couleur pure s'harmonise avec sa nuance foncée par du gris ;

b). Séparée par un petit intervalle, il apparaît pour chaque couleur primaire pure la couleur secondaire complémentaire. Ceci est vrai aussi pour

c). les complémentaires coupées.

d). Pour chaque couple de couleurs complémentaires; on trouve placée en croix la couleur primaire pure en face de sa couleur secondaire complémentaire coupée, et inversement. Du rouge pur se trouve ainsi en face d'un vert coupé et inversement. Ceci est vrai aussi pour le jaune et le violet, l'orangé et le bleu. Les conséquences du principe énoncé ci-dessus, déduit de l'expérience sont ainsi démontrées pour la première fois de façon précise. Les couples harmonieux de couleurs indiqués plus haut peuvent varier pour chaque position de l'appareil, par le jeu de la gamme des gris et du diaphragme ce qui porte à de nombreuses centaines le nombre des assemblages harmonieux de couleurs. D'autres variantes peuvent aussi s'obtenir par des décalages des gammes colorées elles-mêmes.

« L'analyseur de couleurs » permet même d'aller plus loin. Il permet de trouver et d'établir, pour toute couleur donnée, même la teinte complexe la plus « sale » un mélange de couleurs la complétant harmonieusement. Il existe dans ce cas les règles suivantes :

Pour chaque couleur donnée il se forme la couleur complémentaire (au sens le plus large) qui s'harmonise complètement, et donne avec elle un gris plus ou moins noir. On analyse tout d'abord la couleur donnée et on en déduit ensuite simplement ce qui manque pour la compléter. Ceci peut être alors trouvé directement ou indirectement (après décalage) soit parmi les gammes de couleurs primaires ou secondaires, soit par synthèse dans la zone de mélange.

Il est évident que l'on aura surtout besoin d'établir les couleurs complémentaires harmonieuses, les couleurs tertiaires apparaissent dans la zone de réglage, car leur détermination exacte était jusqu'ici à peine possible.

De ce que la zone de mélange de l'appareil à la positios de repos forme une gamme grise, il résulte qu'elle forme un « magasin » de couples harmonieux de couleurs se trouvant rassemblées là à l'état latent. Ensuite chaque secteur de la zone de mélange peut être décomposée par un décalage en une couleur complète tertiaire mise en évidence et un reste qui sert à composer à une autre place une autre couleur complète. Ce reste peut être dénommé et présenté comme un complément harmonieux, dans le sens donné plus haut.

Exemples :

Le complément harmonieux de la teinte complexe claire formée par 1/10 rouge, 2/10 jaune et 3/10 bleu (bleu de Nil) peut être une teinte formée de 2/10 rouge, 1/10 jaune (orangé-rouge clair) car la somme de ces deux teintes donne un gris formé par 3/10 rouge, 3/10 jaune et 3/10 bleu. De même on pourrait prendre comme complément harmonieux une teinte tertiaire obtenue par le mélange de 3/10 rouge, 2/10 jaune et 1/10 bleu, ainsi que des teintes semblables obtenues par l'addition de 1/10 de gris (c'est-à-dire de 1/10 rouge, 1/10 bleu, 1/10 jaune) et ainsi jusqu'à la teinte 9/10 rouge, 8/10 jaune, 7/10 bleu qui donnerait du noir avec le bleu de Nil, pas moins de neuf teintes pouvant servir de complément harmonieux. Réciproquement, huit teintes graduellement assombries pourraient servir en dehors du bleu de Nil comme compléments harmonieux de l'orangé-rouge.

On peut prendre comme complément harmonieux d'un brun (4/10 rouge, 9/10 jaune, 1/10 bleu) un bleu marine foncé composé de 6/10 rouge, 1/10 jaune et 9/10 bleu. Comme la somme de ces deux teintes donne du 10/10 gris, c'est-à-dire du noir, il ne peut y avoir d'autre complément harmonieux plus foncé. Dans le sens inverse, le gris peut encore se foncer pour donner un complément pratiquement utilisable.

Qu'auraient dû prendre les princes couronnés des anciens temps comme complément harmonieux de leur pourpre ? Pour le pourpre antique

En substance { 6/10 rouge, 1/10 jaune, 3/10 bleu } aurait convenu { 5/10 jaune, 3/10 bleu. }

qui est un vert pur, puis ensuite :

1/10 rouge	2/10 rouge	3/10 rouge	4/10 rouge
6/10 jaune	7/10 jaune	8/10 jaune	9/10 jaune
4/10 bleu	5/10 bleu	6/10 bleu	7/10 bleu

c'est-à-dire un vert-jaune graduellement assombri.

Lorsqu'une couleur secondaire domine dans la couleur tertiaire complexe donnée, le complément harmonieux est une couleur primaire. Si la couleur dominante est primaire, le complément est secondaire. Pour un rouge vineux de

10/10 rouge, 2/10 jaune, 2/10 bleu } le complément est un vert de { 8/10 jaune, 8/10 bleu }

Mais ce vert peut être décomposé de 15 manières différentes, comme par exemple en le bleu vert suivant :

2/10 jaune
8/10 bleu et en 6/10 jaune.

Nous avons ainsi une triade de rouge vineux, se composant de vert et de jaune. Ceci ressemble à la triade suivante : rouge-pourpre, bleu-vert et jaune, qui se rencontre fréquemment dans les tableaux de Véronèse.

La façon d'établir des ensembles harmonieux de trois couleurs triades se déduit de ce que nous avons dit ci-dessus. Si l'on élimine du rouge vineux un rouge clair (1/10 rouge) on obtient ainsi un ensemble de quatre couleurs (quatuor). On peut établir, au moyen de blanc, de gris et de noir, ou d'un second « couple » de couleurs complémentaires, des quintes, sixtes, septimes et des octaves.

Inversement, et par le même principe, on peut trouver les compléments harmonieux de couleurs secondaires et primaires. Ici aussi il peut être pris dans ce but, en dehors des couleurs complémentaires normales, des couleurs tertiaires graduellement assombries par 1/10 de gris. La couleur (1/10 jaune, 1/10 bleu) normalement complémentaire d'un rouge clair (1/10 rouge) convient tout d'abord comme complément harmonieux de ce rouge. Puis conviennent ensuite des tons verts assombris. Ceux-ci commencent avec la teinte 1/10 rouge, 2/10 jaune, 2/10 bleu et finissent par la teinte complexe 9/10 rouge, 10/10 jaune, 10/10 bleu, laquelle est presque un noir. Ceci démontre le fait expérimental suivant qu'un noir convient comme complément de n'importe quelle couleur pure. On voit que dans tous les cas précédents, le nombre des teintes complémentaires est de neuf. On opère de la même façon lorsque la couleur donnée est une couleur pure assombrie à un degré quelconque.

Si l'on décale la gamme rouge, ou la jaune, ou les deux à la fois, de 180° à droite, il apparaît sur les deux moitiés de la zone de mélange des groupes extraordinairement harmonieux de couleurs tertiaires, notamment du vert-olive-bordeaux et du jaune-olive, du brun-olive-marine et du brun-bleu-indigo. Ces couples de couleurs diamétralement placés peuvent être isolés par un diaphragme approprié. La somme des composants de plusieurs de ces couples de couleurs peut aller jusqu'à un noir 15/10. Ceci démontre le fait que la somme des valeurs d'un couple harmonieux peut se déplacer entre les limites formées par le gris d'une part et un noir « sursaturé » d'autre part.

Rappelons que l'appareil lui-même présente un ensemble total harmonieux de couleurs. Ceci est dû à ce que les six couleurs principales sont rapprochées sur un plan comme dans le spectre et en rapport inverserve de leur luminosité. On sait qu'aussi leur ordre est le suivant : Jaune, orange, rouge, vert, bleu, violet. On évite aussi de cette manière la fatigue de l'œil, parce que l'apparition du « complément physiologique » consécutif à une contemplation prolongée d'une teinte (le vert par exemple après l'examen du rouge) n'a pas lieu.

La gamme grise combinée peut aussi servir à la détermination d'associations harmonieuses.

Tout ce qu'il vient d'être dit au sujet de l'association harmonieuse des couleurs ne peut cependant pas être enfermé dans un système rigoureux et inflexible, dont il ne faille jamais sortir, car s'il n'y avait que des compositions colorées parfaitement harmonieuses, il n'y aurait plus d'art. Ceci est vrai aussi pour la décoration d'intérieur ainsi que pour une des branches de l'art appliqué qui est la plus mêlée à la vie journa-

lière : l'habillement surtout pour les vêtements féminins. Ici il faut fuir toute règle stricte et tenir lieu, dans chaque cas des valeurs absolues et relatives de la stature, du teint, de la couleur de la chevelure, etc.; ces facteurs variables, au nombre d'une quarantaine environ, doivent tous être pris en considération pour arriver à la conception de l'harmonie de couleurs la plus apte à mettre en valeur la personnalité de l'individu.

Il en résulte que l'on doit, pour l'application des couleurs, assigner un rôle prépondérant, pour l'effet qu'on a en vue, aux couleurs prises seules. Un œil exercé sera presque indispensable pour l'emploi judicieux et effectif de l'« analyseur de couleurs ».

Faisons encore remarquer ce qui suit. On évitera des assemblages discordants de couleurs en n'employant pas côte-à-côte des couleurs voisines dans le spectre (par ex. le rouge près de l'orangé). Cependant qu'il me soit permis un mot à l'adresse des adeptes de l'Art libre : si l'artiste, personnel et créant instinctivement veut bien considérer tout ce que je viens de dire comme pouvant l'aider dans la technique de son art, il faut espérer qu'il se rendra compte facilement, au moyen de mon appareil, de l'effet produit par les tons qu'il imagine.

On sait que dans tous les établissements d'enseignement et de vulgarisation, l'étude des couleurs en est encore au point où l'a laissé Newton, alors qu'on n'accorde que très peu d'attention à la couleur des corps. Souhaitons que l'« analyseur de couleurs », qui commence déjà à s'introduire dans l'enseignement, dans l'art appliqué, dans la technique et qui a éveillé l'attention des physiologistes, des psychologues des artistes, apportera sa contribution dans l'avancement de cette étude

P. H.

NOUVELLES COULEURS ET FORMULES D'APPLICATION

Errata

Dans le dernier numéro il s'est glissé quelques erreurs dans les numéros de plusieurs échantillons.

Azurine thiogène [M.]

Au lieu de N° 33, *lire* N° 36.

Bleu d'alizarine direct ESR [M.]

Au lieu de N° 38 et 40, *lire* N°s 40 et 41.

Bleu helindone 3 R [M.]

Au lieu de N° 29, *lire* N° 34.

Bleu triazol 2BX et 3BX [M.]

Au lieu de N°s 34, 35 et 36, *lire* N°s 35 et 36

Benzo bleu lumière FRG et FR

Farbenf. v. F. Bayer & C°

(*Ech. n^os* 52 *à* 54)

La teinture de ces colorants substantifs solides à la lumière se fait en présence de sulfate de soude et de carbonate de soude ; la marque *FR* est plus corsée et plus rougeâtre que la marque *FFG*, les couleurs trouvent leur emploi pour la teinture des articles coton, lin et mi-lin, qui exigent une bonne solidité à la lumière, sans que celle au lavage entre en ligne de compte.

La laine des articles mi-laine est à peine colorée ; il en est de même pour la soie dans la mi-soie

Le fer et le cuivre n'ont pas d'influence sur la teinte.

Bleu katiguène direct B ext. conc.

(*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*)

(*Ech. n^os* 49 *à* 51)

Le rendement de ce colorant au soufre est élevé, il n'exige aucun étendage ou vaporisage pour se se développer.

Le colorant dissout dans le triple de son poids de sulfure de sodium est ajouté au bain de teinture renfermant 2 à 8 % de carbonate de sodium après ébullition, on ajoutera 10 à 60 % sulfate de sodium, et on teindra après avoir arrêté la vapeur.

La solidité à la lumière, aux alcalis et au lavage est très bonne. Au bouillon la résistance est renforcée par un traitement aux sels métalliques.

Bleu pyrogène direct RL

Soc. pour l'industrie chimique

(*Ech. n°* 70)

La bonne solubilité de ce nouveau colorant au soufre permet son emploi dans les appareils ; l'unisson est très bon.

Le *bleu pyrogène direct RL* est recommandé pour la teinture du coton en bourre, filé ou pièce, soit seul soit en combinaison avec un indigopyrogène.

Pour teindre on dissout le colorant dans 1,5 à 2 fois son poids de sulfure de sodium crist. et on l'ajoute au bain de teinture qui contient, par litre, 5 gr. de carbonate de sodium sec et 5 à 20 gr. sulfate de soude déshydraté. On teint environ 1 heure à 90° C., puis on rince à froid.

La solidité des teintures à l'eau et aux acides à chaud est très bonne, la résistance à la lumière, aux alcalis, aux acides, à la sueur, au lavage et au frottement est bonne.

Bordeaux rosanthrènes solides BL et 2 BL

(*Soc. pour l'industrie chimique*)

(*Ech. n^os* 67 et 69)

Les propriétés et le mode d'emploi de ces colorants diazotables sont les mêmes que pour le *rouge rosanthrène solide 7 BL*.

Brun pyrogène jaunatre R5

(*Soc. pour l'ind. chimique*)

(*Ech. n°* 63)

Voir Jaune pyrogène.

Brun palatin chromate GGT

Palatin chomate braun GGT. — Palatine chromate brown GGT
Pardo palatino cromato GGT. — Bruno palatino al cromato GGT.

(*Badische Anilin-& Soda-Fabrik*)

Recommandé pour la teinture grand teint de la laine, ce nouveau colorant s'applique soit par le procédé chromate, soit par chromatage après teinture. Les bains s'épuisent, la solubilité étant assez bonne, l'unisson est aussi assez bon. La solidité à la lumière est très bonne. Aux autres agents elle est bonne, sauf au potting, où elle est seulement assez bonne.

La teinture s'effectue en présence de sulfate de sodium anhydre (10 à 20 %) et de bichromate (0,75 à 2 %). On épuise en ajoutant en plusieurs fois

8 % acétique à 20 %.

Pour les tons foncés on ajoutera en plus 1 % sulfurique.

Gris erganone BB

Erganongrau BB. — Erganon grey BB. — Gris erganona BB. — Gregio erganon BB

(*Baaische Anilin-& Soda-Fabrik*)

L'intérêt de cette nouvelle marque sur l'ancienne (voir *Rev. gén. Mat. Color.*, janvier 1914) est une meilleure solidité au chlore. La solidité au savon et à la lumière est aussi un peu supérieure. La nuance du *gris BB* est plus bleuâtre que celle du *gris B*. Le mode de fixation est le même : sur tissu blanc ou préparé au β-naphtol.

Indigo katiguène CL5G

(*Farbenfabriken v. F. Bayer & Cie*)

(*Ech. nos* 55 *à* 57)

Ses propriétés sont en général celles des anciennes marques *CL* (voir *Rev. gén. mat. color.*, **9**, p. 159 ; **12**, p. 172 ; **14**, p. 199 ; **17**, p. 176). Sa nuance est plus pure et plus verdâtre que celle de la marque *3GT* (voir *Rev. gén. mat. color.*, **17**, p. 12).

La teinture se fait comme pour les autres colorants Katiguène (Dissolution dans 3 fois le poids de sulfure de sodium et addition au bain renfermant 2 à 4 % carbonate de sodium sec et 20 à 40 et 80 % sulfate ed sodium cristallisé), teindre à 50° C., tordre, étendre 1 heure et rincer).

La solidité aux alcalis, à l'acétique, au lavage et à la lumière est très bonne, la solidité à la surteinte, au repassage, au frottement est bonne.

Indigo pyrogène BL.

(*Soc. pour l'ind. chimique*)

(*Ech. n°* 74)

La bonne solubilité de ce nouveau colorant au soufre permet de l'employer dans la teinture en appareil soit seul, soit en combinaison avec le *bleu pyrogène direct RL*. Il convient pour le coton, la laine, la soie artificielle.

Pour la teinture, il ne faut pas dépasser 70° C, on opère comme pour le *bleu pyrogène RL*.

La solidité aux agents chimiques, à la lumière, à l'eau et au frottement est bonne.

Jaunes pyrogène GG et R.

(*Soc. pour l'ind. chimique*)

(*Ech. nos* 58 et 60)

Ces nouveaux colorants soufrés s'emploient seuls ou pour le nuançage d'autres colorants au soufre.

Le *jaune GG* est plus verdâtre que le *jaune G* et est recommandé pour obtenir des verts purs par combinaison avec les *verts pyrogène*.

Le *jaune pyrogène R* et le *brun pyrogène jaunâtre RS* sont très solides à la surteinte, le *jaune GG* l'est moins, la solubilité de ce dernier est aussi un peu moindre que celle des précédents.

La solidité à la lumière est beaucoup améliorée par un traitement aux sels métalliques ; les nuances sont un peu ternies.

Jaune lumière solide E3G

(*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*)

(*Ech. n°* 59)

Comme nuance, ce colorant pour laine se rapproche de celle de la marque *3G* (voir *Rev. gén. mat. color.*, t. **6**, p. 11). L'unisson est bon ainsi que la solidité aux alcalis est assez bonne. On teint en bain de sulfate de soude (10 à 15 % cristallisé) et de sulfurique (2 à 5 %).

Le colorant convient pour la teinture des tissus pour dames, soit seul soit combiné aux colorants d'alizarine teignant la laine en bain acide.

Les effets de coton sont réservés.

Le fer n'altère pas la nuance ; pour faire usage de récipients en cuivre, il faut ajouter au bain du sulfocyanure d'ammonium.

Noirs carbide solides BF. BRF. RF.

Carbidechtschwarz BF. BFR & RF. — Carbidefast blacks BF. BRF. & RF.

(*Société pour l'industrie chimique*)

(*Ech. nos* 73 et 75)

On teint comme il est d'habitude pour les colorants substantifs, on rince et donne ensuite un passage à 70° C, 30 minutes dans

3 % formaldehyde
1 % acétique 40 %

ou encore :

3 % formaldéhyde
1 % bichromate
1 % acétique 40 %

Orangés pyrogène G et R

(*Soc. pour l'ind. chimique*)

(*Ech. nos* 61 et 62)

La nuance de ces nouveaux colorants au soufre est plus pure que celle des anciennes marques ; la solubilité très bonne permet de tiendre en appareil.

La teinture s'effectue en présence de carbonate (2 gr. par litre) et de sulfate de sodium déshydra-

tés (5 à 20 gr. par litre). Eviter les appareils en bronze ou en cuivre.

La solidité à la lumière est améliorée beaucoup par un traitement au bichromate et au sulfate de cuivre, mais la nuance est ternie.

En combinant les *orangé G* et *R* avec les *jaunes* et *bruns pyrogène* on obtient des bruns nourris.

PONCEAU 2RLG

(*Farbenf v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°* 65)

La nuance écarlate pure et la bonne solubilité de ce colorant pour laine le font employer pour la teinture des tissus de laine n'exigeant pas une grande résistance au lavage. A l'eau, la couleur dégorge sur le blanc : au lavage le coton blanc est un peu coloré.

La solidité au soufrage, au décatissage, au frottement et à la lumière est satisfaisante.

Pour teindre il faut éviter le cuivre ou alors ajouter au bain du sulfocyomate d'ammonium. Le fer a peu d'action sur la nuance.

On teint en présence de sulfate de sodium (10 %) et de sulfurique (5 %), en commençant à 60° et montant au bouillon.

Les effets de coton blanc sont réservés.

ROUGE ROSANTHRÈNE SOLIDE 7BL

(*Société pour l'industrie chimique*).

(*Ech. n°* 68)

La solidité à la lumière de ces nouveaux colorants diazotables est supérieure à celle des autres marques. La solidité au lavage et au frottement est bonne.

La teinture s'opère en présence de carbonate de sodium calciné (1 à 2 %) et de sulfate de sodium cristallisé (5 à 40 %), une heure environ à l'ébullition. On rince, diazote et développe avec le β-naphtol à la façon habituelle. Si l'on teint en appareil il faut diminuer le sulfate de sodium en proportion de la concentration du bain.

Les teintures résistent bien à l'acétique et assez bien au chlorydrique.

Vert pyrogène Biaihm LB

VERT A L'ACIDE GG EXTRA

(*Farbenf v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°* 71)

Ce colorant pour laine donne des teintes corsées d'un vert jaunâtre moyennement solides à la lumière et au lavage, et moins encore aux alcalis. La solidité au soufrage, au frottement et au décatissage est bonne. La teinture s'effectue, comme d'habitude en présence de sulfate de sodium (10 à 15 % cristallisé) et de sulfurique (3 à 5 %).

Les effets de coton sont complètement réservés.

Le colorant tire aussi en bain neutre de sulfate de sodium, il peut donc servir au nuançage de la laine dans la teinture de la mi-laine.

Le fer et le cuivre n'ont pas d'action sur les teintes.

VERT PYROGÈNE G

(*Société pour l'industrie chimique*)

(*Ech. n°* 72)

La nuance de ce colorant nouveau soufré est intermédiaire entre celles des anciennes marques *vert pyrogène G* et *vert pyrogène B foncé* (voir *Rev. gén. Mat. Color.*, t. 9, p. 157).

La teinture se fait à 90° C., en présence de carbonate et de sulfate de sodium desséchés. La solidité est bonne à la lumière et au lavage : assez bonne à la surteinte.

SOCIETE INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

COMITÉ DE CHIMIE (1)

Séance du 2 juillet 1913

La séance est ouverte à 5 h. 1/2.

Présents : MM. EMILIO NŒLTING, président ; H. SCHMIDT; DE CHAMBRIER; H. WILD; ALPH. BRAND; M. BATTEGAY ; H. BOURRY, ED. JUSTIN-MUELLER ; LÉON BLOCH ; CH. WEISS ; ALPH. WEHRLIN ; FÉLIX BINDER ; FERD. OSWALD ; total : 13 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Méthylpseudoionones et cétones cycliques qui en dérivent.* Pli cacheté N° 1363, du 18 décembre 1902, de M. CHUIT. — L'auteur condense le citral avec la méthyléthylcétone et obtient des produits différents en employant des agents de condensation divers. L'éthylate de sodium, le sodium-amide et le peroxyde de sodium donnent une méthylpseudoionone distillant entre 158 et 163° de densité 0,896, tandis que la soude caustique étendue fournit une méthylpseudoionone distillant à 155—165° et ayant une densité de 0,912 — 0,915.

Renvoyé à l'examen de M. NŒLTING.

2. *Enlevage blanc sur indigo cuvé. Procédé au brome.* Pli cacheté de M. FREIBERGER, N° 174, du 19 décembre 1892. La couleur d'impression contient du chlorate de baryum, du chlorate de sodium, du bromure d'ammonium et de l'acide citrique.

Renvoyé à l'examen de M. BINDER.

3. *Enlevage blanc sur indigo cuvé. Procédé au brome.* Pli cacheté de M. FREIBERGER, N° 715, du 19 décembre 1892. Ce pli est un pli additionnel au précédent, la couleur d'impression a été modifiée et contient du bichromate de sodium, du chlorate

(1) Nous donnons ces procès-verbaux, comme nous les recevons, c'est-à-dire très irrégulièrement.

d'alumine, du bromure d'ammonium, de la soude caustique et de l'acétate de sodium.

Renvoyé également à l'examen de M. BINDER.

4. *Enlevage blanc sur indigo cuvé. Procédé au brome.* Pli cacheté de M. FREIBERGER, N° 1780, du 11 novembre 1907. C'est encore un pli additionnel au N° 714, contenant quelques modifications à la couleur d'impression.

Renvoyé à l'examen de M. BINDER.

5. *Fixation de colorants par un mordant de chrome,* généré au sein de la couleur d'impression même par la réduction d'un chromate soluble, au moyen de glucose, sous l'influence du vaporisage. Pli cacheté de M. Alb. SCHEURER, N° 1398, du 23 juin 1903. — M. Ch. HOLZACH conclut à l'impression au Bulletin de ce pli, ainsi que de son rapport. — Adopté.

6. *Brun de paramine,* nuancé au moyen de couleurs au chrome. Pli cacheté de MM. I. HEILMANN et Cie, et BATTEGAY, N° 1856, du 31 août 1908. — M. SCHMIDT conclut à l'insertion de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

7. *Brun de paramine,* nuancé avec colorants orthooxynitroso ou orthoquinoneoxime. Pli cacheté de MM. J. HEILMANN et Cie, LIPP et BATTEGAY, N° 1936, du 9 octobre 1909. — M. SCHMIDT conclut à la publication du pli et du rapport au Bulletin. — Adopté.

8. *Enlevages colorés sur rouge d'alizarine avec diazotage subséquent des colorants fixés.* Pli cacheté de M. FREIBERGER, N° 1019, du 11 mars 1898. — M. BINDER conclut à la publication de ce pli, avec échantillons, ainsi que de son rapport. — Adopté.

9. *Prix Amédée Schlumberger.* — La Société rappelle au Comité ce prix, fondé en 1905, dans le but de récompenser une découverte pouvant intéresser l'une des industries de Mulhouse et de son rayon, ce prix n'ayant pas encore été distribué. Le Comité de réserve d'y revenir dans sa prochaine séance.

10. M. NŒLTING propose l'adjonction au comité de M. Ch. HOLZACH.

11. M. BINDER ayant eu l'occasion d'assister à une conférence de M. Paul BESSON, ingénieur des arts et métiers et administrateur de la Société centrale des produits chimiques, à Paris, sur la fabrication du radium, vu le grand intérêt qui s'attache à ce sujet, propose de demander à M. BESSON de refaire sa conférence à la Société industrielle.

La séance est levée à 6 h. 1/4.

Séance du 3 septembre 1913

La séance est ouverte à 5 h. 1/2.

Présents : MM. EMILIO NŒLTING, secrétaire adjoint, président ; CH. VAUCHER ; E. LANG ; CH. WEISS ; LÉON BLOCH ; ED. SCHMIDT ; GUSTAVE SCHŒEN ; FÉLIX BINDER ; FERD. OSWALD ; total : 9 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Impression de poudres métalliques.* — MM. FROSSARD et REBERT emploient la séricose comme épaississant et fixateur et ajoutent à la couleur d'impression de l'acide phénique, de l'acétone et, dans certains cas, de l'alcool. On imprime au rouleau, soit seul, soit en rapport avec des couleurs, et les bronzes imprimés résistent aux opérations nécessitées par les autres couleurs, telles que passage en émétique, savonnage, calandrage. Le procédé et employé en grand dans la manufacture Kronchine, à Serpoukhoff, depuis 1911. Le travail est accompagné d'échantillons à l'appui.

Le comité en demande l'impression au Bulletin, avec échantillons.

2. *Enlevages blancs sur indigo cuvé,* procédé au brome. Plis cachetés de M. FREIBERGER, N°s 714, 715, du 19 décembre 1892, et N° 1780, du 11 novembre 1907. — Le rapport de M. BINDER sur ces plis constate l'existence de différents travaux sur le même sujet, publiés antérieurement dans nos Bulletins, et propose le dépôt aux archives des plis de M. FREIBERGER. — Adopté.

3. *Rouges. Production des laques (—) solides sur soie et sur laine.* Pli cacheté de la Société pour l'industrie chimique, à Bâle, et M. Ed. KOPP, N° 717, du 30 décembre 1892. — Le rapport de M. FAVRE conclut à l'insertion au Bulletin de ce pli, suivi dudit rapport.. — Adopté.

4. *Sociedad quimica argentina.* — Cette société qui vient de se constituer à Buenos-Ayres, envoie ses deux premiers fascicules et en demande l'échange avec notre Bulletin.

MM. WEHRLIN et BOURCART sont priés d'examiner la question.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

Séance du 5 novembre 1913

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. E. NŒLTING, secrétaire-adjoint, président ; M. BATTEGAY, Henri SCHMID, Ch. VAUCHER, A. ROMANN, L. BLOCH, Ch. WEISS, Gust. SCHŒN, Ed. SCHMITZ, Alph. WEHRLIN, Félix BINDER, Félix WEBER, Ferd. OSWALD ; total : 13 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté sans observations.

1. *Bistre d'orthodianisidine.* — M. Henri SCHMID présente une note sur un nouveau bistre grand teint obtenu par vaporisage de sel d'ortamine D (orthodianisidine) pure en présence de chlorate et de certains catalysateurs. La couleur se distingue du brun paramine par sa teinte franche et sa facilité de se laisser à volonté nuancer et dégrader en tientes claires. Elle convient à l'impression et au foulardage, en vrai pendant l'article Prud'homme. Cependant, le prussiate jaune joue un rôle inattendu et plus compliqué dans la genèse des bruns d'ortamine : en dose minime, il donne lieu à la formation de bistre, en proportion plus notable à celle des teintes brunes orangées vives. Tous les tons de rouge brun, marron, chocolat, havane, vieil or, rouille, etc., sont ainsi réalisables, selon la quan-

tité de la base aromatique et de l'oxydant.

L'intervention du prussiate peut aussi avoir lieu par voie d'impression après le foulardage. En imprimant sur fond bistre non développé du prussiate épaissi et en vaporisant, le dessin imprimé se détachera en brun orangé clair du fond foncé. Enfin, on peut agir le ferrocyanure sous forme de chlorate-prussiate sur le bistre *fini* pour déterminer également la conversion de ce dernier en teintes orangées vives. Ces demi-teintes, produites par voie de réserve ou d'enlevage, pouvant être combinées avec le blanc réservé, facilitent la création de genres originaux promettant du succès en impression. La rongalite convertit les bruns ortamine par vaporisage en olives verts.

La soie avec l'ortamine de beaux bistrés réservables en blanc et en couleurs ; avec la mi-soie, l'endroit se teint en bistre, l'envers en brun orangé.

De nombreux échantillons illustrent le travail de M. Schmid.

Le comité remercie M. Schmid de cette intéressante communication et en demande l'impression.

2. *Noir au campêche par oxydation directe sur la fibre.* Pli cacheté de M. Romann, N° 702, du 4 octobre 1892. — Le tissu, soie, laine ou coton, est foulardé en extrait de campêche, vaporisé et passé au bichromate.

Renvoyé à l'examen de M. Zubelen.

3. *Séchage des pièces imprimées.* Pli cacheté de MM. Frères Kœchlin, N° 726, du 22 mars 1893. — Ce mode de séchage, recommandé par M. Jeanmaire, consiste à présenter le côté imprimé aux plaques à vapeur à l'encontre de ce qui se fait généralement. On obtient ainsi des fonds plus unis et plus nourris.

Remis à l'examen de M. L. Bloch.

4. *Mordant à l'aluminate de baryum.* Pli cacheté de M. Léon Grenot, N° 1365, du 27 décembre 1902. — L'auteur foularde le tissu en aluminate de baryum qui, par décomposition sous l'action de l'air, abandonne de l'alumine hydratée sur la fibre.

Remis à l'examen de M. Battegay.

5. *Acide borique, son emploi au blanchiment.* — Pli cacheté de M. Rob. Weiss, N° 1366, du 30 décembre 1902. — L'acide borique est employé à la place des acides minéraux pour l'acidage, au blanchiment, des tissus et fibres végétales.

Remis à l'examen de M. Stricker.

6. *Phénylacétaldéhyde et dérivés. Nouvelle préparation.* Pli cacheté de M. P. Jehl N° 1374, du 17 janvier 1903. — L'auteur traite l'éther cinnamique par le brome et ensuite successivement par l'alcali et l'acide sulfurique.

Remis à l'examen de M. Nœlting.

7. *Impression directe de l'indigo sur tissu non préparé.* Pli cacheté de MM. Luigi Caberti, Carlo Barzaghi et Pietro Roggieri, N° 1395, du 25 mai 1903. — Les auteurs impriment une couleur composée de : indigo, hydrosulfite de zinc, soude Solvay et glycérine et épaissie à la gomme. On vaporise une minute et passe successivement en acide sulfurique et bichromate et on savonne. La couleur obtenue est vive et solide.

Renvoyé à l'examen de M. Schmid.

8. *β-naphtol. Moyen de préserver le — de l'oxydation.* Pli cacheté de M. G. Saget, N° 1400, du 1er juillet 1903. — Le rapport de M. Binder conclut à la publication au Bulletin de ce pli, suivi du dit rapport.

9. *Fixation des matières colorantes directes.* Pli cacheté de M. G. Saget, N° 1630, du 4 mai 1906. — M. Stricker propose le dépôt de ce pli aux archives et l'impression de son rapport au procès-verbal du comité de chimie. — Adopté.

10. *Virage des noirs sulfurés.* Pli cacheté de M. G. Saget, N° 1630, du 8 mai 1906. — Le rapport de M. Stricker conclut à l'impression au Bulletin de ce pli, suivi de son rapport. — Adopté.

11. Pli cacheté de M. Pozzi-Escot, N° 1349, du 18 octobre 1902. — Le comité en demande le dépôt aux archives.

La séance est levée à 7 heures.

Rapport sur le pli cacheté de M. G. Saget, N° 1630, *du 8 mai 1906, concernant le traitement des teintures en colorants directs avec de l'acétate d'alumine, et des teintures en noir, au soufre avec de l'acétate d'alumine et de l'huile pour rouge,* par M. Th. Stricker.

Le pli cacheté, N° 1630, de M. Saget, que le comité de chimie a renvoyé à mon examen, se compose de deux parties. Dans la première, M. Saget expose un procédé à l'acétate d'alumine destiné à rendre les colorants directs teints sur coton plus solides à l'eau. Les résultats obtenus au moyen de ce traitement sont bons, mais M. Saget ne peut pas revendiquer la priorité du procédé, vu que M. Ed. Justin-Mueller a traité la même question dans son pli cacheté N° 543, déposé à la Société Industrielle de Rouen le 6 mai 1902.

Cette même méthode de fixation a été publiée dans l'ouvrage de la maison L. Cassella sur la teinture du coton, paru en juin de la même année 1902.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

1. — **MATIERES COLORANTES (L'Examen des —)**, par MM. **E. SCHMIDT et B. GABLER** (*Farber Zeit.* t. 24, p. 342 ; 1913)

Les auteurs ont essayé de séparer qualitativement et quantitativement divers mélanges de matières colorantes par l'emploi de solvants variés. La méthode a été appliquée plus spécialement aux colorants bleus acides. Parmi les solvants essayés : solutions de sulfate de soude, alcools méthylique, éthylique et amylique, éther, acide acétique, acétone, benzène, éther de pé-

trole, chloroforme et mélange de ces solvants, les seuls qui aient donné des résultats satisfaisants ont été l'alcool éthylique à 95 %, le mélange d'alcool éthylique et de chloroforme, et l'alcool éthylique légèrement acidulé par l'acide sulfurique.

Lorsqu'on traite par ces solvants, à la température ordinaire, des mélanges de colorants vert et violet, le colorant vert seul est dissous et la séparation est quantitative. Lorsqu'il se trouve dans le mélange des matières colorantes rouges, jaunes ou orangées, elles se dissolvent en même temps que le colorant vert. Le colorant dissous peut être régénéré par évaporation de sa solution, puis identifié.

L'application de cette méthode a permis de constater que : Le Bleu naphtalène B extra conc. (M. L. et B.) abandonne à l'alcool à 95 %, 45 % de vert naphtalène V et 55 % de violet Victoria 4BS. Le Bleu azo pur BR, donne de même 17 % de vert cyanol et 83 % de violet azo pur 2R .Le Bleu amido GGR (M. L. et B), traité par le mélange à parties égales de chloroforme, d'alcool et d'éther, ou par l'acétone pure, donne du vert acide pur BB et du violet acide pur BE. Le Bleu naphtol brillant VB MII (Cassella), abandonne à l'alcool à 95 % du vert cyanol 6G et du violet azo laine 4B. Le Bleu Erio N (Geigy) abandonne à l'alcool à 95 %, une matière colorante verte (probablement de l'Erioglaucine PA) et laisse du violet acide F.

P. CARRÉ.

I. — **CELLULOSE (Le dosage de la — dans le bois par la méthode de Cross et Bevan)**, par MM. **R. SIEBER et L.-E. WALTER** (*Papierfabrikant*, t. **11**, p. 1179 ; 1913).

Le bois est finement râpé ; on opère sur les particules pouvant passer à travers un tamis N° 75 et ne passant pas à travers un tamis N° 110. On place 1 gr. de ces fragments dans un creuset de Gooch garni de papier filtre entoilé, puis on plonge le creuset dans un bain d'alcool chaud de façon à extraire la résine. Le creuset est ensuite disposé sur une fiole à vide et son contenu est lavé ; on ferme le creuset par un bouchon de caoutchouc muni d'un tube et on aspire de l'air sec. Lorsque la fibre n'est plus que légèrement humide on aspire par le meme tube un courant de chlore. Quand l'action du chlore est terminée le creuset suspendu est partiellement immergé dans une solution chaude de sulfite de soude à 3 %, et abandonné pendant 1 heure au bain-marie. La fibre est lavée et traitée de nouveau par le chlore. On effectue ainsi 4 chlorurations d'une durée respective de 20, 15, 15 et 10 minutes, avec traitements intermédiaires par le sulfite de soude ; on obtient ainsi une cellulose exempte de lignine. Le produit restant est blanchi au permanganate, purifié et séché. P. CARRÉ.

I. — **CELLULOSE. (Détermination du degré de saccharification de la —)** par M. **H. OST.** (*Berl. Ber.*, t. **46**, p. 2995, 1913).

La mesure du pouvoir réducteur et du pouvoir rotatoire est insuffisante pour déterminer la proportion de cellulose saccharifiée en dextrose. Il faut voir aussi si le dextrose n'est pas mélangé de produits d'inversion non fermentescibles. La transformation quantitative de la cellulose en dextrose par l'action de l'acide chlorhydrique concentré est très peu vraisemblable, sauf peut être pour des solutions très diluées de cellulose. L'auteur rappelle en outre qu'il a obtenu en collaboration avec Wilkening, un rendement en dextrose de 90-95 % par hydrolyse de la cellulose au moyen de l'acide sulfurique, et non pas de 56-83 % comme l'ont indiqué Willstaetter et Zechmeister.

P. CARRÉ.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

c). *Organiques*

II (c) **NAPHTOLS AS. (Sur l'emploi du — en impression)** par MM. **L. CABERTI et F. SUTTI.** (*Farber Zeit.*, t. **24**, p. 501 ; 1913).

Les auteurs ont comparé la solidité des colorants obtenus en copulant le naphtol AS avec la *m*-nitraniline, la *p*-nitro-*o*-anisidine, la chloranisidine, la *p*-nitraniline, l'α-naphtylamine, l'amino-azotoluène, la benzidine, la toluidine et la dianisidine, à la solidité des colorants fournis par la copulation du β-naphtol avec les mêmes amines. Ils en concluent que le naphtol AS peut très bien remplacer le β-naphtol dans ses applications, spécialement dans l'impression du coton. Le rouge obtenu avec le naphtol AS et la chloranisidine peut avantageusement remplacer le rouge d'alizarine ; il est aussi solide à la lumière et au chlore et plus résistant aux acides.

On peut dire, d'une manière générale que les colorants au naphtol AS présentent sur les colorants au β-naphtol les avantages suivants : Ils donnent des nuances plus vives et plus intenses. Leur solidité est meilleure surtout au savonnage et à la lumière. Le naphtol AS étant moins volatil que le β-naphtol on peut sans inconvénient prolonger le vaporisage, les colorants en sont mieux fixés. Enfin, la résistance à l'oxydation des colorants au naphtol AS est plus grande que celle des colorants au β-naphtol ; cette propriété permet de conserver jusqu'à 15 et même 30 jours les bains sans altération alors que les bains au β-naphtol s'altèrent au bout de 3 ou 4 jours .

Le seul inconvénient du naphtol AS est de donner avec la dianisidine un bleu qui s'enlève mal et irrégulièrement, même avec un excès d'hydrosulfite ou de rongalite CL. Il ne faut pas oublier non plus que le prix du naphtol AS est notablement plus élevé que celui du β-naphtol ; c'est ainsi que pour une pièce dont le poids est de 18 kg., la teinture en bleu dianisidine avec naphtol AS coûte au moins 4 fr. 13 de plus qu'avec le β-naphtol, la dépense avec ce dernier étant de 9 fr. 54, soit environ 30 % de moins. P. CARRÉ

III. — MATIERES COLORANTES

a). *Théories et généralités*

III (a). — **Couleurs et constitution**, par M. **F. KEHRMANN** (*Berl. Ber.*, t. **46**, p. 3036, 1913).

Lorsqu'une substance colorée se combine avec un acide ou avec un sel métallique halogéné il se produit généralement, dans le cas ou l'union porte sur le groupe chromophore, une combinaison de ton plus foncé que celui de la couleur primitive. C'est ainsi que, la phénazine jaune pâle donne un chlorhydrate jaune orangé, la phénanthrènequinone un nitrate rouge orangé, le rouge indamine un chlorhydrate bleu, la diaminofuchsonimine orangé donne le magenta.

Lorsque les sels des substances colorées qui possèdent des chromophores non saturés sont au contraire moins colorés, il est probable qu'il se produit une modification de la nature du chromophore, par exemple une transformation de la forme ortho dans la forme para-quinonique. C'est ainsi que le rouge aposafranone et le rouge rosindone sont des dérivés para, tandis que leurs sels orangés sont ortho-quinoniques. La phénonaphtoxazone jaune, qui donne des sels rouges, con-

serve probablement une structure paraquinonique. Cette théorie explique aussi pourquoi la couleur et les réactions des colorants azoxazine, thiazine et safranine, ressemblent beaucoup, en liqueur acide, aux colorants azoxonium, azothionium et azonium orthoquinoniques tandis qu'en liqueur neutre ou faiblement acide ils sont paraquinoniques. L'effet de la position du groupe auxochrome sur l'intensité de la couleur se reconnaît nettement dans le cas des oxynaphtoquinones ; celles pour lesquelles les oxhydriles se trouvent dans le noyau benzénique sont beaucoup plus colorées que celles dans lesquelles ils se trouvent sur le noyau quinonique. P. CARRÉ.

III *a*). **FUCHSINE** (Le premier brevet allemand pour la préparation de la —), par M. C. F. GOHRING. 5e *Congrès international des Chimistes-Coloristes, Berlin, mai* 1913.

La fabrication de la fuchsine fut installée en Allemagne pour la première fois par la maison W. SPINDLER, actuellement à Berlin et Spindlerfeld à Spindler, qui était en relations d'amitié avec RENARD, de Lyon, auquel on doit en France l'industrie de la fuchsine. Le premier kilogramme de fuchsine allemande atteignit le prix de 300 Tahlers (1125 francs).

Le brevet de SPINDLER fut retrouvé récemment dans les archives du Ministère du commerce de la Prusse. Il avait été demandé le 23 juin 1859 ; après examen de la *Députation technique royale*, il fut accordé le 22 août 1859. La préparation spécifiée était basée sur la méthode déjà découverte par VERGUIN ; elle comportait l'emploi des chlorures métalliques anhydres tels que le chlorure de zinc.

En France, RENARD avait pris un brevet similaire daté du 8 avril 1859 ; son procédé fut publié le 1er novembre 1859 dans le *Moniteur Scientifique*.

Les procédés français et allemand ont donc sensiblement la même ancienneté. On peut citer aussi un brevet anglais pris à Londres, le 27 octobre 1859, par R. A. BROOMANN.

Enfin voici une remarque étymologique : on a dit souvent que le mot fuchsine dérive de fuchs, traduction allemande de RENARD, nom de l'industriel français, mais dans le brevet allemand, il est dit que ce mot provient de l'analogie de couleur de la fuchsine avec les fleurs de *fuchsia*.

B.

III (*a*). — **FORMATION DU NOIR D'ANILINE SUR FIBRE.** (Sur la chaleur dégagée lors de la —), par M. F. ERBAN, (*Chem. Zeit.*, t. 37, p. 1161, 1913).

La teinture en noir d'aniline en un seul bain est la seule qui puisse s'effectuer à froid ; les procédés par oxydation et par vaporisation exigent une température minimum pour que la réaction commence. En raison de la grande quantité d'eau employée par rapport à l'aniline, il n'est pas possible de déceler la chaleur produite par les réactions accomplies dans chacun de ces procédés. L'auteur a essayé de tourner la difficulté en employant une méthode analogue à celle brevetée par Mommes et Jagenburg, laquelle n'exige pas de dessiccation préalable. Le tissu était plongé dans une solution basique de sel d'aniline et de chlorate contenant un peu de vanadium, puis placé dans une chambre maintenue à 30-45° et dont l'atmosphère était saturée d'humidité. On trouve ainsi que l'oxydation peut se produire par deux voies essentiellement différentes. Dans l'un des cas, la couleur passe du jaune au vert clair, puis au vert foncé ; la quantité de chlorate peut être considérablement réduite, l'opération interrompue à un moment quelconque, et, terminée au chromate ; c'est ce qui se produit das l'oxydation à sec. Dans l'autre cas il se produit d'abord, des tons gris brun qui passent graduellement un brun foncé, et qui ne deviennent pas noirs par l'action du chromate si l'on a réduit la proportion de chlorate ; c'est ce qui se produit dans l'oxydation humide. Dans le cas des expériences effectuées sur une grande échelle on constate, après 30 heures, une élévation de la température de la chambre ; ensuite cette température continue de s'élever. Le côté intérieur du coton est noir ; les parties extérieures sont, toujours gris brun et ne donnent pas le même noir par l'action du chromate. L'élévation de la température dépend d'une certaine température minimum atteinte d'abord, et à laquelle il se produit une oxydation énergique.

En présence de plus grandes quantités de vanadium la température s'élève plus rapidement encore. La température initiale de la chambre étant de 40-45°, elle atteint 80-85° au bout du deuxième jour puis tombe rapidement. L'oxydation n'est pas satisfaisante quand la température maximum n'atteint pas 50°. Il est intéressant de remarquer que la solidité de la fibre augmente plutôt qu'elle ne diminue, à moins que la surface ne devienne sèche. P. CARRÉ.

III (*a*). — **AZINES.** (Sels colorés des matières du groupe des —), par MM. F. KEHRMANN, E. HAVAS et E. GRANDMOUGIN (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2802, 1913).

Lorsqu'on traite les azines par un acide on constate que la coloration du sel peut varier avec la quantité d'acide ajoutée, ce qui semble indiquer que les divers groupes aminés de la molécule ne possèdent pas la même basicité. Les changements de coloration qui se produisent correspondent au nombre de groupements amines que renferme la molécule du colorant.

La diminution ou l'annulation du caractère autochrome du groupe aminé peut s'expliquer par le passage de l'azote rivalent à l'état pentavalent. On trouve en général que les sels neutres des dérivés aminés ont la même couleur que les sels des dérivés monoaminés ; et que, pour une concentration suffisante de l'acide toutes ces matières colorantes donnent la couleur rouge brun du di-sel d'une substance voisine la phénazine. Cette règle générale permet de déterminer avec certitude le nombre des groupes salifiables et l'ordre dans lequel se produit la salification ; on pourra l'appliquer aux matières colorantes de constitution incertaine comme les azoximes, les thionines, les pyronines, les acridines, etc. Lorsque la règle est en défaut c'est qu'il se produit un changement de constitution ; c'est le cas de la phénosafranine, dont le monosel doit être *p*-quinonique. Il est à remarquer que la basicité des groupements aminés est en général très faible, à l'exception d'un seul qui donne le sel normal. La formation de sels d'un degré plus élevé ne se produit qu'avec les acides forts. C'est plus spécialement le cas des groupements aminés situés en para par rapport à l'azote azinique (positions 3 ou 6), par contre le groupe aminé en position 2 (méta par rapport à l'azote azinique) est fortement basique.

P. CARRÉ.

III (*a*). — **PIGMENTS COLORÉS.** (Les — des plantes et leur oxydation), (*Second Report of Commitee, Section B, Bristish Association*, 1913).

L'étude des différentes parties des plantes au moyen de la benzidine et de l'α-naphtol a permis de localiser

Bleu Hydrone, brev. s. g. d. g.

pour

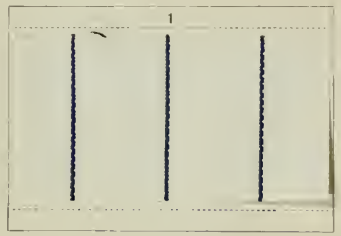
tissus coton unis et de fantaisie, toile de lin et toile métisse.

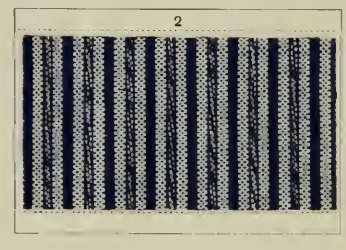
Le Bleu Hydrone trouve un emploi de plus en plus étendu, tant pour le tissage en couleurs que pour les articles unis, en raison de la simplicité de son application et de l'excellente solidité de ses teintes qui ne broussent pas à l'usage.

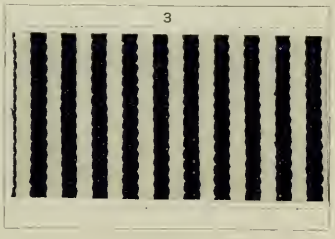
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS.

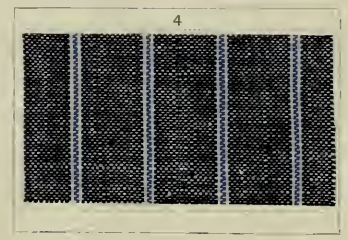
Supplément au No. 205. 1er Janvier 1914.

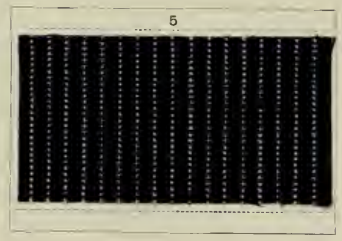
Tissus contenant des fils teints en Bleu Hydrone.

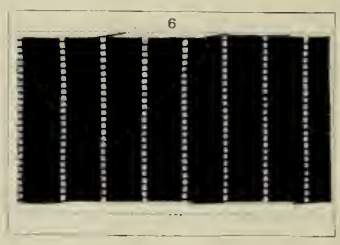


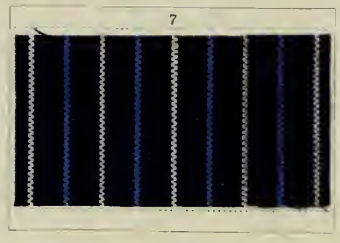


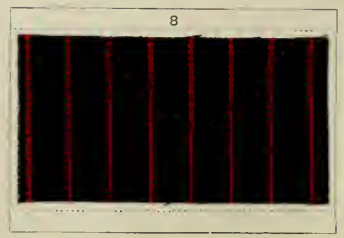












Tissus teints en Bleu Hydrone, pour vêtements de travail.

Coton

9

10

11

12

Toile métisse

13

14

Toile de lin

15

16

les oxydases et les peroxydases dans les pétales et dans les parties de la plante ou s'effectuent ses fonctions végétatives. Les pigments solubles dans la sève résultent de l'oxydation d'un chromogène incolore par une oxydase. Ces pigments peuvent être réduits dans la cellule, à l'état de chromogène incolore, plus particulièrement en présence du minimum d'eau, un excès d'eau favorise au contraire la réoxydation du chromogène. Lorsqu'on extrait un pétale coloré par l'alcool à 90 %, le pétale et la solution deviennent incolores, mais la coloration réapparait par évaporation et addition d'eau. L'ébullition n'altère pas la substance réduite.

On ne sait que peu de chose encore sur les pigments solubles dans la sève. Les recherches de Perkin ont montré que les pigments jaunes solubles sont des oxyflavones combinées à la quercétine. Des pigments rouges ont été obtenus au moyen des giroflées jaunes et des primeroses par hydrolyse et oxydation ou bien par réduction et oxydation ; il est possible que les variétés colorées de ces fleurs se produisent de manière analogue. L'un des travaux les plus intéressants sur ce sujet est celui de Chodat, qui montra que l'action de la tyrosinase sur un amino-acide donne lieu à la formation d'aldéhyde formique, d'ammoniaque et de gaz carbonique qui peuvent ensuite donner naissance à beaucoup de corps complexes. C'est ainsi qu'un mélange d'arbutine et de glycérine traité, à la température ordinaire, par l'émulsine et une oxydase, donne d'abord une substance rouge puis noir brun à odeur de prune. Cette synthèse paraît susceptible d'une application générale P. CARRÉ.

III (*d*). — **COLORANTS DERIVES DE LA PHENYLGLYCINE**, par M. **J. HOUBEN** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 3984, 1913).

La phényglycine et la N-méthylphénylglycine se préparent avec de bons R (84 et 74 %) par ébullition de l'aniline et de la méthylaniline avec la solution aqueuse du chloracétate de soude. Tandis que la phénylglycine se nitrose en para avec un R' de 80 % la méthylphénylglycine ne peut être nitrosée, sans doute par suite d'un empêchement stérique dû au carboxyle.

La *p*-nitrosophénylglycine, poudre brune, se décomposant par la chaleur avec explosion, donne une matière colorante rouge violette par condensation avec l'α-naphtol, avec l'α-naphtylamine elle fournit un colorant bleu violet et avec la β-naphtylamine un colorant rouge brun foncé, avec la *m*-toluylènediamine un colorant bleu ; avec l'acide gallique, un colorant rouge violet et avec le gallate d'éthyle un colorant rouge. Condensé avec le cyanure de *p*-nitrobenzyle sous l'influence du méthylate de sodium elle donne une azométhine rouge foncé qui possède un pouvoir colorant intense.

L'acide phénylglycine-o-carbonique et ses éthers peuvent également se nitroser avec de bons Rts. L'acide *p*-nitrosophénylglycine-σ-carbonique NO C^6H^4 (CO^2H). NH. CH^2. CO^2H, poudre verte a été condensé avec l'α-naphtol en un colorant bleu avec le β-naphtol en un colorant rouge violet; avec l'acide galgique il donne une gallocyanine violette ; avec la *m*-toluylène-diamine une phénazine bleu violet foncé et avec l'éthylnaphtylamine un colorant bleu vert ; avec le cyanure de benzyle il donne une azométhine jaune et avec le cyanure de *p*-nitrobenzyle, une azométhine rouge. L'éther *exo*-éthylique de l'acide p.nitrosophénylglycine o-carbonique NO C^6H^4 (CO^2H). NH CH^2 $CO^2C^2H^5$, aiguilles vertes fusibles à 115-116°, donne, par condensation avec la β-naphtylamine un colorant rouge brun, avec les cyanures de benzyle et de nitrobenzyle des azométhines jaunes ; condensé avec l'aniline ou avec l'éthylaniline en solution chlorhydrique, puis oxydé par le chlorure ferrique ou par le bichromate de potassium, il donne un produit noir bleu ; il est transformé par le méthylate de sodium en une substance jaune qui paraît être le sel de sodium de l'éther nitrosoindoxyle-carbonique. P. CARRÉ.

III (*d*). — **ANILINOQUINONE. (L' — et ses dérivés aziniques)**, par MM. **F. KEHRMANN et M. CORDONE** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 3009, 1913).

D'après Willstaetter la forme instable de l'*o*-benzoquinone est incolore. Les auteurs trouvent au contraire que cette forme instable de l'*o*-benzoquinone est vert clair, la forme stable étant rouge, ces deux substances étant des modifications dimorphiques, d'une même substance Lorsqu'on verse la solution éthérée vert clair d'*o*-benzoquinone dans l'éther de pétrole il se dépose peu à peu des cristaux colorés. La solution de la forme rouge dans l'acide acétique glacial est dichroïque ; elle paraît vert olive dans les couches minces et rouge dans les couches épaisses. Chacune de ces deux formes doit être représentée par une formule dicétonique.

La réaction de l'aniline sur l'*o*-benzoquinone fournit, selon les conditions, différentes anilides. L'oxydation par l'acétate d'argent, à la température ordinaire, d'une solution dans l'acide acétique glacial, d'un mélange de pyrocatéchine et d'aniline fournit une trianilide avec un peu de dianilide. La dianilide est un dérivé 4-5 qui donne, avec l'o-phénylènediamine la dianiline 2-3-phénazine, et avec l'*o*-aminodiphénylamine l'aniline-2-phénylaposafranine (dianilino - 2 - 3 - phényllazonium) identique à celle de FISCHER et HEPP. La production de ce dernier composé est le premier exemple de synthèse d'un colorant de la série des indulines, par condensation azonium d'une *o*-quinone avec une *o*-diamine.

L'anilino-oxyquinone, préparée d'une manière analogue, fournit par condensation avec l'o-phénylènediamine, l'oxy-2-anilino-3-phénazine et par condensation avec l'*o*-amino-diphénylamine, l'oxy-2-phénylaposafranine. P. CARRÉ.

III (*d*). — **ANILIDOQUINONES. (Oxydation des — en dérivés de la benzidine)**, par M. **K. BRASS** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2907, 1913).

L'oxydation de l'anilido-1-anthraquinone par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique concentrée fournit la N-N-bis-anthraquinonyl-1-benzidine. Celle-ci forme avec l'hydrosulfite une cuve rouge qui teint le coton en un violet très solide au lavage, la couleur devient un peu plus claire par l'action d'une solution bouillante de savon. L'anthranilido-1-anthraquinone oxydée de même façon donne l'acide N-N bis (anthraquinonyl-1), benzidine-*o*-dicarbonique ; traité par l'acide sulfurique concentrée et chaud ce dernier se transforme en dianthraquinone--2-1-acridone. Cette dernière donne avec l'hydrosulfite une cuve violet foncé qui teint le coton en un brun violet très solide au lavage. P. CARRÉ.

III (*d*). — **QUINONE-BENZIDINE. (La — et ses produits de transformation)**, par M. **K. BRASS** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2902 1913).

Lorsqu'on mélange les solutions chaudes de 2 molécules de benzidine et de 1 molécule de quinone dans le toluène bien sec il se forme un produit d'addition

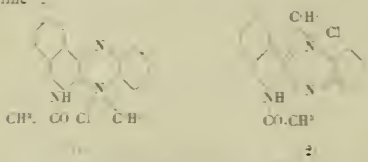
qui cristallise en lamelles noir bleu fusibles à 118°. Cette substance se décompose par la chaleur en sublimant de la quinone. Elle se décompose aussi à l'air et à la lumière, plus rapidement par ébullition avec l'alcool, en laissant un produit brun insoluble formé d'une combinaison à molécules égales de benzidine et de quinone. Elle donne avec l'hydrosulfite une cuve jaune orangé qui teint le coton en un brun solide au lavage.

La benzidine forme aussi un composé d'addition à molécules égales avec le chloranile en solution dans le toluène à chaud. Ce composé donne avec l'hydrosulfite une cuve jaune verdâtre qui teint le coton en un brun solide au lavage, et un peu plus clair que celui fourni par le dérivé de la quinone.

P. Carré.

III (d-). — **ROSINDULINE. (Nouveaux isomère de la —).** par MM. **F. KEHRMANN** et **M. CORDONE** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2974, 1913).

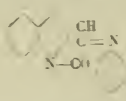
La condensation de la phényl-o-phénylènediamine avec l'acétylamino-3-naphtoquinone-1-2 fournit les dérivés acétylés des deux isomères suivants de la rosinduline :



Le composé 2 est facilement saponifié en une isorosinduline jaune verdâtre. Le dérivé 1 n'a pu être saponifié sans décomposition.

III (d). — **COLORANTS QUINOLÉIQUES. (Une nouvelle classe de —)** par M. **E. BESTHORN** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 2762, 1913).

Les colorants obtenus par condensation du chlorure de l'acide α-quinoléine-carbonique avec les dérivés de la quinoléine peuvent se représenter par la formule suivante :



avec un atome d'azote tétravalent. On ne peut admettre une formule symétrique car le colorant fourni par le chlorure de l'acide quinaldique la γ-phénylquinoléine est différent de celui formé par le chlorure de quinoléine, on trouve du γ-phénylcarbostyrile après

Les colorants de cette classe sont plus sensibles à la lumière que toutes les matières colorantes connues jusqu'à présent ; leur solution benzénique stable en l'absence de l'air se décolore rapidement à la lumière solaire. Dans la solution du colorant obtenu au moyen du chlorure de l'acide quinaldique avec la γ-phénylquinoléine, on trouve du γ-phényl carbostyrile après décoloration.

P. Carré.

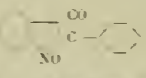
III (d). — **INDIGO. (Nouvelle synthèse de l' —).** par M. **W. MADELUNG** (*Zeit. fr. angew. Chem.*, t. 26, p. 557, 1913).

Un certain nombre de dérivés de l'indigo ont été préparés au moyen de l'indol et du di-indyle. Ce dernier s'obtient par l'action de l'éthylate ou de l'amylate de soude sur l'oxylidène-o-toluide, avec élimination d'une molécule d'eau. Le di-indyle donne des dérivés mono et di-nitrosés, qui, par réduction sont transformés en mono-et diamino-indyles, la réduction du dérivé dinitrosé peut aussi donner la dioxine de l'indigo. L'oxydation du diamino-indyle fournit l'indigodiamine identique au produit obtenu en condensant l'indigo avec l'ammoniaque en présence du chlorure de zinc. Cette dernière régénère facilement l'indigo par hydrolyse. La diamine de l'indigo s'obtient aussi en oxydant le β-amino-indol qui résulte lui-même de la réduction du dérivé nitrosé.

P. Carré.

III (d). — **DERIVES DE L'INDOL. (Synthèse photochimique des —).** par M. **P. PFEIFFER** (*Chem. Zeit.*, p. 1161, 1913).

Lorsqu'on expose à la lumière des solutions pyridiques de chlorures de stilbène renfermant un groupement nitré en ortho par rapport au groupement CHCl-CHCl-, il se forme, avec un bon rendement, le phénylisatogène.

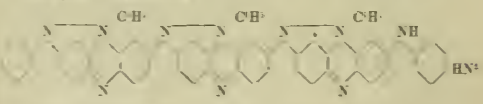


On peut obtenir de la même façon les dérivés nitrés, cyanés, carboxylés, et méthoxylés de ce dernier. Ces composés sont généralement orangés ; ceux qui possèdent un groupe methoxy en para sont violets. Ils donnent par réduction les phénylindoxyles correspondants qui présentent une belle fluorescence bleue.

P. Carré.

III (d). — **NOIR D'ANILINE. (Le — et ses produits intermédiaires).** par MM. **A. G. GREEN** et **W. JOHNSON** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 3769, 1913).

Les auteurs ont déjà montré (*Berl. Ber.*, t. 45, p. 1955, 1912), que le noir d'alinine au chlorate devait avoir pour constitution :



ou d'un hydrate de ce composé. Cependant un certain nombre de points restaient obscurs. Quelle était dans la molécule la place des groupements quinoniques, l'azote terminal était-il sous la forme de groupement aminé ou de groupement iminé, les trois groupes phényles sont-ils sous la forme aniline ou phénylazonium.

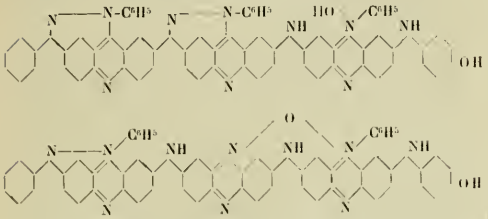
Le fait que la nigraniline ne se condense pas avec la mono-éthylaniline ni avec la monoéthyl-o toluidine confirme bien la forme azonium ci-dessus.

Si le noir d'alinine est bien un triphénylazonium de la nigraniline, l'oxydation de ce produit ne doit pas donner quantitativement de la quinone, comme l'ont indiqué Willstaetter et Dorogi (*Berl. Ber.*, t. 42, p. 2167, 4135, 1909), mais seulement 53, 5 % ; c'est que les auteurs ont vérifié.

L'étude de la basicité de l'éméraldine de la nigraniline, confirme également la constitution précédente. Tous ces composés donnent un dichlorhydrate stable et un trichlorhydrate perdant une molécule d'acide chlorhydrique par hydrolyse.

Lorsqu'on essaye de diazoter le noir d'aniline on trouve que la quantité d'azotite de soude consommée est bien celle exigée par la présence d'un groupe NH^2 dans la formule ci-dessus. On obtient un produit noir foncé qui possède bien les propriétés diazoïques.

Le noir d'aniline au bichromate est très voisin du noir au chlorate. Bien purifié par lavages à l'acide chlorhydrique et à l'alcool, et mise en liberté de son chlorhydrate par l'ammoniaque il forme un produit noir violet entièrement soluble dans l'acide formique à 90 % et dans l'acide acétique à 80 %. La solubilité est un peu plus faible que celle du noir au chlorate, et il suffit d'une trace d'impureté, par exemple d'oxyde de chrome, pour le rendre complètement insoluble. Il répond à la formule C^{36} H^{46} N^{10} O^{2}. De même que le noir au chlorate il paraît être un hydrate. Il n'en différerait que par le remplacement de OH à NH^{2}. Ce serait donc un dérivé triphényl-azonium répondant à l'une des deux formules suivantes :



Le noir au bichromate fixe au maximum 2 molécules d'acide chlorhydrique pour donner un dichlorhydrate aussi stable envers l'eau que les dichlorhydrates des autres bases ; ce qui semble montrer que dans le cas du noir au chlorate la troisième molécule d'hydracide est fixée sur le groupement aminé absent chez le noir au bichromate. Le rendement en quinone fourni par l'oxydation du noir au bichromate est en accord avec la formule ci-dessus.

P. CARRÉ.

III (*d*). **MATIERES COLORANTES NOIRES (La production des — et leur emploi en teinture et dans l'impression du calicot)**, par M. **A. G. GREEN** (*Brev. angl.* 19.124, 1912).

La nigraniline se condense facilement avec les amines primaires aromatiques et avec les amino-acides dans la proportion de 1 molécule de nigraniline avec une ou plusieurs molécules d'amine ou d'amino-acide. Les produits obtenus sont des précipités noirs ; ceux qui sont formés par l'aniline et les toluidines sont entièrement solubles dans les acides minéraux, leurs sels se dissolvent dans les acides formique et acétique en donnant des solutions noires, bleues ou vertes. Ces solutions. convenablement épaissies peuvent être utilisées pour l'impression du coton. Pour obtenir ces produits de condensation on mélange la nigraniline finement divisée avec la solution neutre ou acide de l'amine ; lorsqu'on veut condenser avec une molécule de nigraniline plus d'une molécule d'amine, il est nécessaire d'ajouter un agent d'oxydation.

Exemple. — 125 parties de nigraniline en pâte (27 parties de nigraniline sèche) sont introduites, en agitant dans une solution de 40 parties de chlorhydrate d'aniline dans 250 parties d'eau. Une heure après le précipité est filtré et lavé jusqu'à ce qu'il ne renferme plus d'aniline. Il est ensuite agité avec une solution froide de 3,5 parties d'acide chromique dans 250 parties d'eau et 10 parties d'acide acétique, 5 minutes après le produit est de nouveau filtré et lavé. Il est traité une seconde fois par le chlorhydrate d'aniline comme ci-dessus. Ces traitements alternatifs par le chlorhydrate d'aniline et par l'acide chromique sont répétés 4 fois, le dernier étant fait, par le chlorhydrate d'aniline. Finalement, le précipité est filtré et rendu basique par ébullition avec l'ammoniaque. Il est bien lavé et chauffé avec l'acide acétique à 80 %. Après dilution avec l'eau on précipite la base par addition de sel ordinaire ou d'acide chlorhydrique. Le précipité lavé est encore une fois soumis à l'ébullition avec l'ammoniaque et enfin lavé à l'eau. La base obtenue se dissout facilement dans l'acide acétique à 80 %. Deux parties de cette base, en pâte à 30 % se dissolvent dans 25 % d'acide acétique glacial ; on mélange la solution avec 29 parties d'épaississant préparé avec 10 parties d'amidon, 45 parties d'acide acétique à 60 % et 45 parties d'eau. La pâte colorée obtenue est imprimée sur calicot, séchée et vaporisée.

P. CARRÉ.

III (*d*). **QUERCETINE (Méthylation de la —)**, par M. **A. G. PERKIN** (*Chem. Soc.*, t. **103**, p. 1631, 1913).

On admet généralement que lors de la méthylation des dérivés hydroxylés par l'iodure de méthyle et les alcalis, l'hydroxyle voisin d'un groupe carbonyle n'est pas attaqué. L'auteur montre que la méthylation de cet hydroxyle s'effectue également lorsqu'on emploie un grand excès d'iodure de méthyle et d'alcali. C'est ainsi que la quercétine chauffée pendant deux jours avec un grand excès d'iodure de méthyle et de potasse fournit l'éther pentaméthylique de la quercétine avec une petite quantité d'éthers tétra et pentaméthylés de la méthylquercétine.

IV. — FIBRES TEXTILES

a) *Généralités*

IV (*a*). **CELLULOSE (Digesteurs pour recherches expérimentales sur la — au sulfite)**, par M. **A. FROHBERG** (*Wochenbl. Papierfab.*, t. **44**, p. 4069, 1913).

Les résultats obtenus au laboratoire lors de la digestion du bois avec les lessives de sulfite dépendent de la nature du métal constituant le digesteur. Ce métal peut en effet agir comme catalyseur pour provoquer la formation d'une quantité plus ou moins grande d'acide sulfurique ; celui-ci pourra colorer la pulpe en brun et l'incruster de sulfate de chaux ; il se forme dans la liqueur un dépôt qui renferme 71,8 % de matières minérales et 28.2 de matières organiques, après dessiccation on retire de ce dépôt du soufre et des composés sulfurés ; la matière organique est formée de cymène et de mercaptans. Afin d'éviter ces inconvénients les vases de plomb et de bronze devront être argentés ou platinés. On peut également se servir de revêtements de porcelaine ou de vulcanite. Les digesteurs émaillés avec chauffage à la vapeur conviennent très bien.

P. CARRÉ.

IV (*a*) **CELLULOSE (Méthylation de la —)**, par MM. **W. S. DENHAM et H. WOODHOUSE** (*Chem. Soc. Trans.*, t. **103**, p. 1735, 1913).

Les expériences ont été faites avec du calicot blanchi réduit en pulpe fine et séchée, et avec le coton. La cellulose est transformée en cellulose alcaline par l'action de plus de 2 molécules de soude caustique, puis traitée par un grand excès de sulfate de méthyle. Le produit obtenu est lavé successivement à l'eau, à l'alcali et à l'acide très dilués et enfin à l'eau. Sa compo-

sition correspond à la formule $C^{12}H^{19}O^{7}OCH^{3}$. En soumettant ce dernier à une nouvelle méthylation on obtient un produit de formule $C^{6}H^{9}O^{4}CH^{3}$, une troisième méthylation donne le composé $C^{24}H^{35}O^{15}(OCH^{3})^{2}$. Les celluloses méthylés ont une apparence fibreuse, et d'autant plus cireuse que le degré de méthylation est plus avancé. Le premier de ces produits se dissout facilement dans la liqueur cupro-ammonique, les autres s'y dissolvent moins aisément ; le premier seul paraît se dissoudre dans la solution chlorhydrique de chlorure de zinc. Tous peuvent être acétylés pour donner des dérivés acétylés solubles dans le chloroforme et présentant une certaine ressemblance avec les acétylcelluloses ; ces dérivés acétylés renferment moins de carbone, d'hydrogène et de groupe méthoxy que ne l'exigeait l'acétylation complète des celluloses méthylées. Le composé $C^{6}H^{9}O^{4}OCH^{3}$ peut être transformé en xanthate par l'action de la soude et du sulfure de carbone; la cellulose méthylée régénérée de la solution du xanthate renferme un peu moins de méthoxyle que la substance primitive.

P. CARRÉ.

IV (*a*). **CELLULOSE DE COTON (Les produits intermédiaires formés dans l'hydrolyse de la — par l'acide sulfurique)**, par MM. **C. G. SCHWALBE** et **SCHULZ** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **26**, p. 499, 1913).

Le produit appelé *cellulose Guignet* se prépare ainsi: On triture dans un mortier 5 gr. de coton séché à l'air avec 85 cmc. d'acide sulfurique à 62,5 % pendant 15 minutes ; la masse est ensuite abandonnée pendant 5 heures à la température ordinaire avec 175 cmc d'eau ; on filtre et on lave jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique. Cette cellulose donne des solutions colloïdales qui sont stables à l'ébullition, mais qui sont coagulées par l'addition de petites quantités d'acides, de sels ou d'alcool. Elle se distingue par son faible coefficient d'hydrolyse. Elle ne donne une coloration bleue avec l'iode qu'en présence d'acide sulfurique, tandis que le parchemin végétal donne la coloration bleue sans acide.

L'*amyloïde Flechsig* s'obtient en traitant 5 gr. de coton par un mélange froid de 30 gr. d'acide sulfurique à 92 % et 10 gr. d'eau. On laisse en contact de 1 à 2 heures à une température comprise entre 6 et 30°. Il se forme une masse pâteuse qui est lavée jusqu'à élimination complète de l'acide. Le produit lavé peut être séché à 95°, sans décomposition, mais non à 105°. Il donne avec l'iode une coloration bleue en présence d'acide sulfurique. Il est doué de propriétés colloïdales mais à un degré moins élevé que la cellulose Guignet ; son indice de cuivre, son coefficient d'hydrolyse et sa solubilité dans les alcalis sont plus élevés que ceux de la cellulose Guignet.

La *cellulose parcheminée* se prépare en immergeant pendant 10 à 30 secondes la cellulose dans l'acide sulfurique à 78 %. Les propriétés du produit obtenu diffèrent selon qu'on emploie le coton ou le papier-filtre. Par ébullition de 15 minutes avec la lessive de soude à 10 % le coton parcheminé se dissout dans la proportion de 70 %, tandis que le papier-filtre perd seulement 18 % de son poids. Cette cellulose absorbe l'oxyde de cuivre de la liqueur de Fehling, et il est assez difficile d'éliminer toute trace de cet oxyde par des lavages acides. Le coefficient d'hydrolyse en est assez élevé, et l'indice de cuivre assez bas. Elle donne une coloration bleue avec l'iode sans addition d'acide sulfurique.

La *cellulose acide d'Ekström* s'obtient ainsi : On laisse en contact 45 minutes 5 gr. de coton avec 18 gr. d'acide sulfurique à 78 %, puis on dilue avec 29 cmc. d'eau, et on presse le produit entre deux tissus. Quand on agite ensuite avec un peu d'eau on obtient une solution colloïdale, mais si l'on ajoute beaucoup d'eau le produit est parcheminé. Son indice de cuivre et son coefficient d'hydrolyse sont élevés. Elle est complètement soluble dans les alcalis, et donne une coloration bleue avec l'iode sans addition d'acide sulfurique.

P. CARRÉ.

IV (*a*). **CELLULOSE (Fabrication de la — et utilisation des liqueurs résiduelles)**, par MM. **J. KONIG, J. HASENBAUMER** et **M. BRAUN** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **26**, p. 481, 1913).

Le bois désagrégé ou toute autre fibre est chauffé avec 4 à 5 fois son poids d'une solution d'ammoniaque à 3-5 %, sous une pression de 2 à 3 atmosphères pendant 5 à 6 heures. Les liqueurs sont séparées par pression, le résidu est lavé à l'eau bouillante ; on régénère l'ammoniaque de ces liqueurs par distillation avec addition de chaux, s'il est nécessaire. Le résidu de la distillation renferme des résines et des tannins. Le produit séparé de la liqueur ammoniacale est ensuite chauffé avec 4 à 5 fois son poids d'acide sulfurique à 0,4-0,6 %, pendant 6 à 8 heures sous une pression de 1 à 2 atmosphères. Les eaux provenant de ce traitement renferment des sucres résultant de l'hydrolyse des hemicelluloses et des pentosanes ; on les neutralise par la chaux et on les évapore. Le sirop obtenu est séparé du sulfate de chaux et mélangé d'aliments secs tels que la paille, et utilisé pour la nourriture du bétail.

Une modification de ce procédé consiste à effectuer le premier traitement par le carbonate de soude au lieu d'ammoniaque, et le second par l'acide chlorhydrique; on mélange ensuite les deux liqueurs résiduelles de façon à saturer la seconde par la première ; le chlorure de sodium formé lors de cette neutralisation ne gêne en rien l'emploi du sirop sucré comme aliment.

Ces traitements alcalins et acides n'enlèvent pas la lignine du bois ; le résidu contient toujours au moins 25 % de lignine. Celle-ci cependant se trouve sous une forme facilement oxydable par l'hypochlorite; pour le blanchiment on fera de préférence des additions successives d'hypochlorite dilué jusqu'à obtenir un résidu de cellulose bien blanche.

On estime que 100 kg. de bois donnent 3 kg. de résine (ou 1 à 2 kgr d'acide tannique, 25 kgr. d'extrait alimentaire riche en sucre et 30 à 45 kg. de cellulose blanche.

P. CARRÉ.

IV (*a*). **MELANINE (Recherches sur la — ; les teneurs en azote de la laine blanche et de la laine noire d'un même animal)**, par M. **R. A. GORTNER** (*Jour. Am. Chem. Soc.*, t. **35**, p. 1262, 1913).

La teneur en azote total de la laine blanche est de 16,27 % ; celle de la laine noire est seulement de 15,11 %. Cette différence tient probablement à la présence de la mélanine qui renferme moins d'azote que la kératine. La proportion d'azote trouvée dans les parties solubles, après hydrolyse ou non par les acides dilués, indique que la mélanine est la plus facilement hydrolysée par les acides forts.

P. CARRÉ.

V. — BLANCHIMENT

a) Théorie et généralités

V (*a*). **BLANCHIMENT (La dynamique du —)**, par M. **S. HIGGINS** (*Chem. Soc. Trans.*, t. **103**, p. 1816, 1913).

L'auteur a étudié la vitesse de décomposition de solution extrêmement diluées d'hypochlorite de chaux au contact d'un grand excès de lin brun. 5 dmq. de tissu, traités préalablement par l'eau sous pression étaient placés dans un bécher avec 750 cmc d'eau et 10 cmc. d'une solution d'hypochlorite (D = 1.04) dilués à 1 litre. Après 10 minutes de contact on prélevait 10 cmc. de la solution que l'on titrait au moyen d'hyposulfite N 500, après addition d'iodure de potassium en liqueur acide. Diverses prises d'essai étaient ainsi examinées à intervalles de 5 minutes sans que la solution d'hypochlorite cesse d'agir. Il fallait naturellement tenir compte, par une correction constante, de la teneur en chlorate de la solution. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de vitesse calculé par la formule

$$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

est pratiquement constant. On en conclut que la réaction de l'hypochlorite sur la matière colorante est une réaction unimoléculaire. On obtient des résultats analogues en présence d'eau de chaux ou en présence d'acide chlorhydrique dilué, les autres conditions restant les mêmes. La nature unimoléculaire de la réaction de décoloration par l'hypochlorite est confirmée par l'étude de la vitesse de décomposition de l'hypochlorite au contact du coton teint en indigo.

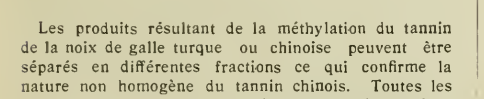
P. CARRÉ.

VI. — MORDANTS

a) Théorie et généralités

VI (*a*). **TANNIN (Recherches sur la constitution du — retiré de la noix de galle turque et de la noix de galle chinoise)**, par MM. **K. FEIST** et **HAUN**, (*Arch. d. Pharm.*, t. **251**, p. 468 ; 1913).

Le tannin retiré de la noix de galle turque et le tannin retiré de la noix de galle chinoise donnent tous deux du glucose par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique dilué. Le premier renferme plus de sucre que le second. L'acide glucogallique, qui doit être regardé comme formant la base de ces deux tannins, est un monogalloylglucose de formule :



Les produits résultant de la méthylation du tannin de la noix de galle turque ou chinoise peuvent être séparés en différentes fractions ce qui confirme la nature non homogène du tannin chinois. Toutes les autres propriétés des deux tannins sont identiques. Tous deux sont des mélanges d'éthers du glucose et de l'acide gallique. La méthylation du tannin par un excès de diazométhane permet, par le dosage du groupe méthoxy dans les différentes fractions, de connaître les proportions de glucose et d'acide gallique que renferme le tannin. Le méthylotannin de la noix de galle chinoise, insoluble à froid dans l'alcool absolu, correspond à l'undéca et au dodécagalloyglucose. La fraction soluble à froid dans l'alcool absolu du produit de méthylation du tannin turc correspond à un mélange de mono — de bi — et de trigalloyglucose.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE.

a) Théorie et généralités

VII (*a*). **SOIE (Sur la teinture de la —)**, par M. **R. WERNER** (*Farber Zeit.*, t. **21**, p. 453 ; 1913).

La teinture de la soie se fait avec des colorants différents selon que l'on recherche plus spécialement la solidité au lavage ou la solidité à la lumière. Les colorants acides sont peu solides au lavage, mais possèdent une bonne solidité à la lumière. On pourra se servir du rubinol alizarine R, GW, du vert cyanine alizarine G extra et 3G, du bleu pur alizarine B, 3 R. de l'irisol alizarine R et du géranol alizarine B ; lorsqu'on veut obtenir des tons olive, brun, etc., on peut combiner l'une des couleurs précédentes avec un azoïque jaune, solide à la lumière, tel que le jaune solide G ou encore le jaune supramine R. Le rubinol alizarine, combiné avec le bleu ou le jaune, devient fluorescent ; pour éviter cet inconvénient on lui ajoutera du rouge supramine 2 G. Pour l'héliothrope, le géranol alizarine B est à recommander ; pour le réséda et le vert on doit préférer le vert cyanine alizarine ; et pour l'écarlate, la crocéïne brillante 3 B. Parmi les noirs acides, le noir Victoria B est très solide à la lumière.

Presque toutes les couleurs algols donnent sur soie des teintures solides au lavage et à la lumière ; elles supportent aussi le lavage à l'eau oxygénée. On les emploie soit à froid (20-25°) soit à chaud (50-60°) ; la teinture à froid présente l'avantage de laisser un tissu moins altéré par l'action de la soude nécessaire à la préparation du bain de teinture ; on évite cette action nuisible de la soude en ajoutant du glucose ou du silicate de soude. La proportion de soude à employer pour la préparation du bain dépend de la nature du colorant et de la teinte à obtenir, tandis que la quantité d'hydrosulfite est proportionnelle à la quantité de matière colorante ; pour un bain à 15 % on emploiera 5 % d'hydrosulfite en poudre et pour un bain à 25 %, 6,5 % d'hydrosulfite. La quantité de glucose ajouté est généralement égale à la moitié de la soude en poids. Parmi les couleurs algols employées à froid on peut citer l'orangé algol R, le jaune algol 3 G, R, le bleu algol K, 3 R, le violet algol brillant 20 R, R, le brun algol G, R, l'olive algol R, le gris algol B et 2 B. Le bordeaux algol 3 B, le rouge algol brillant 2 B, le rouge algol B, FF extra 2 G, 5 G, R extra, le rose algol TR, teintent à peine la soie en rouge, et laissent le coton complètement blanc ; le noir algol R O ne communique à la soie qu'une teinte verdâtre ; cette légère coloration de la soie peut s'éviter en ayant soin de commencer par savonner une fois ou deux.

P. CARRÉ.

VII (*a*). **TEINTURE ET FINISSAGE DE LA SOIE (Les défauts de —)**, par M. **W. BRANDT** (*Zeit. f. Farben Ind*, t. **12**, p. 259 et 277, 1913).

On sait que la teinture de la soie présente souvent des défauts et des irrégularités. L'auteur examine à ce point de vue l'action de divers sels minéraux. A cet effet la soie, dégommée ou non, fut plongée pendant une heure dans des solutions bouillantes à 5 % du sel étudié seul ou en présence de 1 % d'acide formique ou d'acide acétique.

Les solutions de sulfate de soude dissolvent une proportion de soie plus grande que l'eau pure après un même temps d'ébullition. La soie a perdu presque entièrement son brillant, elle est blanche et prend avec le temps une teinte rouge brun, plus foncée dans le cas de la soie non dégommée. En présence d'acide formique

ou d'acide acétique l'action du sulfate de soude est la même, elle est plus rapide. Le brillant de la soie peut en partie être régénéré par le vaporisage et la pression. L'action nuisible des solutions de sulfate de soude est largement atténuée par l'addition de colle, d'amino-acides ou de certains savons. La teinte rouge brun prise par la soie se produit aussi quand on la traite par l'acide sulfurique dilué ; ce qui fait supposer à Lloyd que la soie réagit sur le sulfate de soude avec mise en liberté d'acide sulfurique.

Les solutions de nitrate de potassium altèrent moins la soie que les solutions de sulfate de soude ; elles ne la dissolvent sensiblement pas plus que l'eau pure. La couleur s'altère peu avec le temps, elle brunit légèrement. L'action des nitrates est beaucoup plus marquée en liqueur formique ou acétique. Le nitrate d'ammonium donne des résultats semblables à ceux que fournit le nitrate de potassium. Lorsque le nitrate contient des traces de nitrite, il se produit aussitôt une coloration brune. La soie chargée à la colle prend des tons plus foncés que la soie bien dégommée. Le changement de coloration de la soie et de la séricine est dû vraisemblablement à une oxydation par l'acide nitrique. L'acide azoteux peut aussi, par diazotation, donner des tons jaune brun. Le brillant de la soie, dégommée ou non n'est que peu altéré par les nitrates.

Les chlorures de sodium et de potassium n'altèrent pas sensiblement la soie dégommée. La dissolution de la soie est négligeable et le brillant n'en est que faiblement altéré. Mais par l'action prolongée de la lumière, la fibre prend une coloration grise ou verdâtre; il peut se produire des taches et un affaiblissement correspondant de la fibre. Cette influence du sel marin a du reste été très bien étudiée par Sisley (R. G. M. C. 13, 4-8, 1909).

Les bromures alcalins se comportent comme les chlorures. Les iodures alcalins en solution diluée n'altèrent pas sensiblement la soie ; mais, lorsqu'on abandonne à l'air humide une soie traitée par une solution concentrée d'iodure de potassium, cette soie prend bientôt une teinte jaune pâle. La coloration est due à la mise en liberté d'iode. Elle est plus rapide, en présence d'acide formique ou d'acide acétique elle est aussi favorisée par l'action de la lumière. Les solutions formiques réagissent moins énergiquement que les solutions acétiques. Cette action des iodures alcalins varie avec la nature de la soie et la préparation qu'elle a subie.

Les solutions de fluorure de sodium, neutres ou acidulés par l'acide formique ou par l'acide acétique n'exercent aucune action sur la soie.

L'action des chlorates est également très faible lorsque le lavage ultérieur est fait avec soin. Lorsque le lavage est insuffisant la soie prend peu à peu une teinte rose par exposition à la lumière et à l'air humide.

Ces réactions des sels minéraux sur la soie permettent d'expliquer les altérations qui se produisent après la charge. Ces altérations résultent le plus souvent de l'action de l'acide minéral du sel employé ou parfois d'un halogène mis en liberté sous l'influence de la lumière aidée de catalyseurs tels que les sels de fer ou de cuivre.

Il est bon de se rappeler que la substance acide de la soie absorbe plus rapidement les matières colorantes. De sorte que dans le cas où les taches proviennent de l'action d'un acide on les évite en ayant soin de bien laver la soie à l'eau chaude avant la teinture. Lorsque le bain renferme des nitrates il peut se former par teinture au bain acide, des combinaisons de la soie avec l'acide nitrique qui modifieront ultérieurement la teinte du colorant employé par oxydation ou diazotation.

Les taches sont souvent dues à la mauvaise élimination du savon qui a servi au nettoyage de la soie. Il reste de petites particules adhérentes de savon, qui, par hydrolyse, donneront de la soude, laquelle altérera la soie. Lorsque l'apprêt contient de l'acide acétique, celui-ci libère l'acide gras du savon ; dans ce cas la tache est en général facile à éliminer par un nettoyage au benzène, mais si l'acide gras a été polymérisé, oxydé ou transformé en lactone son élimination devient plus difficile.

P. CARRÉ.

VII (*a*). **TEINTURE DE LA SOIE (Recherches quantitatives sur la — par les colorants basiques)**, par M. **U. SALVATERRA** (*Journ. f. prafkt. chem.*, t. **88**, p. 502 ; 1913).

Les teintures de la soie effectuées dans les mêmes conditions avec la p-fuchsine, la fuchsine, la fuchsine nouvelle, le violet cristallisé et le vert solide nouveau 3 B montrent que les quantités de colorant fixé varient de même façon que leurs grandeurs moléculaires. Ce fait confirme la formation d'un sel entre les colorants basiques et la soie lors de la teinture. La quantité de colorant fixé était déterminée par le dosage du bain au moyen du chlorure titaneux, avant et après teinture.

P. CARRÉ.

VII (*a*). **TEINTURES (Action de la lumière sur les —)**, par M. **E. KŒNIG** (*Farber Zeit.*, t. **24**, p. 366, 1913).

On sait que l'altération des matières colorantes tient à l'action de l'air humide ; car la plupart restent inaltérées à la lumière quand on a soin de les maintenir dans l'oxygène sec, dans le vide ou encore dans l'atmosphère sèche ou humide d'un gaz inerte. L'auteur pense que la formation d'un peroxyde du colorant ou d'un hydrate de peroxyde moins stable encore est due à l'action de la lumière qui augmente l'activité de la matière colorante en provoquant l'entrée en réaction des valences complémentaires. L'action de l'oxygène est particulièrement efficace dans le cas ou la molécule du colorant renferme certains groupes comme OH, NH^2, NH et aussi certains hydrogènes du noyau, point qui n'est pas admis par Gebhard. Lorsqu'on connaît le groupement qui est attaqué, on peut obtenir des matières colorantes solides par l'une des méthodes suivantes :

Alcoylation du groupement en question ou condensation avec d'autres substances de façon à le rendre inactif. Ce moyen peut n'être pas pratique, car il peut en résulter une altération des propriétés tinctoriales. Erdmann regarde comme des thiozonides les colorants sulfurés qui renferment le groupe S^2 ; on peut alors rapprocher leur solidité relativement grande à la lumière de leur faible tendance à s'unir à l'oxygène.

L'alcoylation peut être faite sur la teinture au lieu d'être faite sur le colorant lui-même. Les meilleurs résultats s'obtiennent en introduisant un composé qui forme un complexe saturé avec la matière colorante, et qui doit posséder une certaine affinité pour l'auxochrome et aussi pour le chromophore. Mais ce traitement peut altérer la teinte ou même attaquer la fibre. L'affinité du composé utilisé pour le colorant doit être plus grande que celle de l'oxygène. Il faut éviter avec soin la formation de complexes qui craignent la lumière et l'humidité. Comme complexe particulièrement solide à

la lumière on peut citer les sels métalliques des colorants o-oxy-azoïques. L'augmentation de la solidité à la lumière, par le métaphosphate de sodium est due à la formation de composés d'addition. Gebhard a proposé dans le même but l'emploi des complexes formés avec les acides phosphotungstique et phosphomolybdique .

L'action du nitrite de soude sur la cuve de l'écarlate hélindone S est particulièrement intéressante. Le traitement par le nitrite augmente en effet considérablement la solidite à la lumière de ce colorant sur coton ; malheureusement, il tend la fibre par suite de la production d'oxycellulose. Ce fait a été expliqué par les recherches de Baudisch qui montrent que, à la lumière, le nitrite de potassium donne du bioxyde d'azote qui réagit énergiquement sur les hydrates de carbone.

Dans certains cas le complexe formé par la fibre et la matière colorante peut être rendu plus solide par la présence d'une seconde matière colorante. C'est ainsi que le bleu indanthrène et l'anthraflavone donnent un vert solide ; mais le bleu indanthrène ne peut être remplacé par aucun autre bleu, et l'anthraflavone ne peut être remplacée par aucun autre jaune non solide à la lumière. Mais on ne peut affirmer que ce fait est général et dire que tout colorant sensible à la lumière deviendra plus solide par l'adjonction d'une autre matière colorante.

Une matière colorante n'est décomposée que par les rayons de la lumière qu'elle absorbe. On sait que certains réactifs comme l'anéthol et la thiosinanime augmente la sensibilité des matières colorantes à la lumière. La réaction qui se produit dans ce cas est encore inconnue ; car la couleur s'altère aussi rapidement dans le vide que dans une atmosphère d'oxygène; il ne peut donc se former de peroxyde. Il ne se produit pas non plus de réduction car les oxydants ne régénèrent pas la couleur primitive Peut-être se produit-il des phénomènes de condensation.

P. CARRÉ.

VII (*a*). **TEINTURES EN COLORANTS SULFURES (Sur la stabilité et la solidité à la conservation des —)**, par MM. **W. ZAENKER** et **P. WEYRICH** (*Farber Zeit.*, t. **21**, p. **479** ; 1913).

Divers auteurs Eppendahl, *Farber Zeit.*, p. 44, 64, 100, 126, 145, 166, 1911 ; C. Lange *Ibid.*, p. 152, 1912; H. Erdmann. *Lieb.-Ann.*, t. **362**, p. 133 1908 ; Schwabe, *Die chemie der Cellulose* p. 64, etc.), ont montré que l'altération avec le temps des tissus teints en colorants sulfurés tient à la formation d'acide sulfurique par oxydation catalytique du soufre. Cette altération est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. La destruction à peu près complète de la solidité de la fibre est atteinte :

à la température ordinaire,	après	1 an et demi
60°	—	plusieurs mois
80°	—	quelques semaines
100°	—	72 heures
120°	—	31 —
140°	—	2 —
160°	—	1,5 —

Il est donc bon, avant d'utiliser un colorant sulfuré, d'essayer la résistance à la conservation du tissu après teinture. A cet effet les auteurs proposent de maintenir le tissu teint, deux fois pendant une heure à 140° ; si, après cette expérience la solidité n'a pas sensiblement diminué le colorant peut être employé sans inconvénient.

P. CARRÉ.

VII (*a*). **PAILLE (La teinture de la —)**, par M. **A. WINTER** (*Farber Zeit*, t. **21**, p. 457, 1913).

Les pailles peuvent se diviser, au point de vue tinctorial, en pailles molles et en pailles dures ; parmi les premières on trouve les pailles de blé, d'orge et d'avoine, parmi les secondes la paille de seigle dont la teinture devra se faire plus lentement et avec plus de précaution que la teinture des pailles molles. La teinture de la paille peut se faire aussi bien avec des colorants basiques qu'avec des colorants acides, ou encore des colorants substantifs ; les colorants basiques sont employés sans mordant. Avant teinture la paille est bien nettoyée à l'eau, puis blanchie au gaz sulfureux ou à l'eau oxygénée ; le blanchiment est meilleur lorsqu'on fait suivre le traitement à l'eau oxygénée d'un traitement au gaz sulfureux, on se servira avantageusement dans ce but de la « *Blankite* » de la B.A.S.F. dont on fait un bain à 1 %. La paille de bois peut se blanchir par les mêmes procédés ou au moyen de l'hypochlorite. Les colorants basiques conviennent particulièrement bien pour la paille, tandis que les colorants acides et substantifs conviennent mieux pour le bois.

Pour teindre avec une couleur basique on plonge l'objet dans un bain à 3-5 % d'acide acétique ou à 2 % d'alun et 2 % d'acide acétique, remet l'objet et porte à 70° pendant 3 à 4 heures ; pour les nuances foncées on ajoute encore 1 à 2 % d'acide acétique. Parmi les colorants les plus employés on peut citer la thioflavine T, la paraphosphine GG, la phosphine nouvelle G, la chrysoïdine AG, le brun Manchester GG, l'irisamine G, la rhodamine GG, la safranine S N° 150, le violet de méthyle R N° 1, 6B N° 1, le violet cristallisé 5B 10 B, le bleu nouveau B, R, l'indazine M, le bleu marine 010650 T, le bleu de méthylène nouveau R, 3R N, GG, le vert brillant crist. extra, le vert réséda 3935 T.

Les colorants acides servent de préférence pour les produits dont la teinture est difficile ; on ajoute au bain 5 à 10 % d'acide acétique ; lorsqu'on se sert d'une eau douce il suffit de 2 à 4 heures d'ébullition, tandis qu'avec une eau dure 4 à 6 heures sont nécessaires. On se sert avec succès des colorants suivants : le jaune de Chine B, le jaune acide AT, le jaune indien FFR, la tropéoline RNP, la navafuchsine 6B, le rouge laine B, la crocréine brillante 3B, la roccelline, la rhodamine B, l'érythrosine B, l'orangé II, le brun acide D, le brun d'anthracène acide B, G, le brun alphanol B, le vert brillant foulon B, le bleu lanacyle BR, R, le bleu pur, le bleu brillant foulon B, le bleu alphanol GN, 5RN, le tétracyanol, le cyanol alizarine EF, le cyanol alizarine violet R, le violet lanacyle B, le violet formyle S4B, le noir d'anthracène acide DSE, etc.

Les colorants substantifs s'utilisent en bain neutre de sulfate de soude. On porte d'abord à 50° puis à l'ébullition pendant une heure ; pour l'obtention de teintes plus foncées on laisse encore quelques heures en contact après refroidissement. Dans le cas du bois il est avantageux d'ajouter au bain 1 à 1 % de carbonate de soude ou de borax. Tous les colorants qui possèdent une bonne affinité pour le coton conviennent bien pour la teinture de la paille. On peut citer dans ce groupe : le rose diamine BD, l'écarlate diamine vrai 10BF le bordeaux brillant diamine R, le bordeaux diamine BS, le bleu diamine pur FF, le bleu diamine C4B, le bleu diamine brillant G le bleu diamine RW, le bleu oxydiamine G, B, le bleu diamine vrai FFG, FFB, BN, le bleu diamine bengale R, le bleu d'acier diamine L, le bleu noir diamine B, le violet

diamine N, le violet diamine vrai FFBN, le violet oxydiamine G, le violet diamine brillant RR, le gris diamine G, le gris diamine vrai BN, RN, le noir oxydiamine TE, TB, TW. La teinture des chapeaux de paille terminés se fera de préférence avec les colorants substantifs qui permettent de teindre simultanément le ruban de coton.

Les effets multicolores s'obtiennent le plus souvent en projetant sur les parties à colorer une solution épaissie du colorant par une ouverture par laquelle la solution est envoyée au moyen d'air comprimé.

P. CARRÉ.

b) Procédés

VII (*b*). **TEINTURE DU CAOUTCHOUC (La — au moyen des colorants organiques)**, par M. **R. DITMAR** (*Chem Zeit.*, p. 1162, 1913).

L'emploi des colorants pour cuve ou d'autres matières colorantes organiques à poids moléculaire élevé permet de teindre le caoutchouc pour lequel on ne peut appliquer les méthodes suivantes : 1° Coloration de la surface du caoutchouc vulcanisé par une laque ou un émail à base de couleur minérale ou organique ; 2°, teinture de la masse avant vulcanisation par des couleurs minérales ou organiques ou par des laques.

De toutes les matières colorantes essayées les colorants pour cuve seuls supportent la vulcanisation. On peut donc maintenant remplacer certaines couleurs minérales couteuses par des colorants organiques meilleur marché. Les matières colorantes organiques sont beaucoup moins stables dans les solutions qui contiennent des succédanés du caoutchouc. Les colorants pour cuve eux-mêmes se décomposent dans ces mélanges. On ne peut employer pour tous les cas la même matière colorante ; chaque mélange demande souvent un colorant particulier.

Lors de la teinture du caoutchouc avec les colorants organiques il faut tenir compte des points suivants : 1° le choix des colorants dépend du degré de durcissement du caoutchouc (les compositions exemptes de succédanées seules seront teintes; 2° les colorants pour cuve et les colorants renfermant des groupements qui leur permettent de former une cuve, tels que les dérivés de l'anthraquinone à poids moléculaire élevé, qui donnent facilement des solutions colloïdales, seuls résistent à la vulcanisation. La coloration par les matières colorantes organiques se distingue encore de celle par les couleurs minérales en ce qu'elle permet d'obtenir toutes les teintes.

P. CARRÉ.

VIII. — IMPRESSION

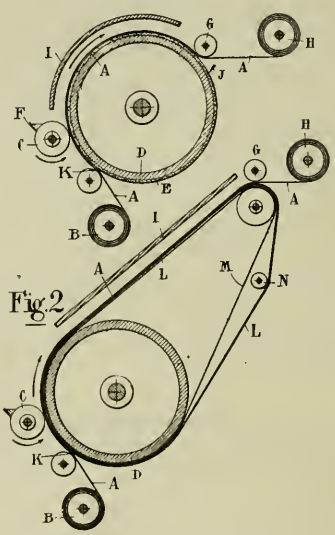
c) Machines et appareils

VIII. **TISSUS (Décoration des —)**, par MM. **LATRUFFE, NESME** (B. F. 460.550).

Dans l'impression ordinaire des tissus légers, unis ou ajourés, tels que : tuelles, dentelles, gazes, mousselines, etc., la matière plastique devant reproduire sur le tissu les motifs de la gravure du cylindre, se trouve en grande partie fixée sur le doublier et très peu sur le tissu, et l'effet décoratif est d'autant plus atténué et plus maigre, que le tissu est plus ajouré.

Pour éviter cette fixation de la nature sur le doublier, on caoutchoute ce dernier ou en l'enduit d'un vernis insoluble dans le solvant de la matière plastique, et on laisse en contact le tissu avec ce support ou ce doublier pendant le cours nécessaire au séchage ou à la coagulation de la matière décorative. Ces matières décoratives employées sont : les nitrocelluloses, les acétates, formiates et xanthates de cellulose, le celluloïd, le caoutchouc, les vernis, la caséine, l'albumine, la gélatine, et d'une façon générale toutes les matières plastiques. Elles peuvent être employées seules colorées avec des matières colorantes solubles ou insolubles, ou mélangées avec des bronzes ou poudres métalliques, ou des fibres végétales ou animales, etc.

Dans le dispositif représenté par la fig. 1, le tissu *A* se déroulant du rouleau *B* passe sur le cylindre gravé *C* contre lequel il est pressé par le rouleau presseur *D*, recouvert d'une enveloppe élastique *E*, par exemple en caoutchouc ou autre matière insoluble dans le solvant de la matière déposée. La gravure du cylindre *C* est alimentée de matière plastique par la contre-râcle



Dispositif pour décorer les tissus

F ou tout autre fournisseur ordinaire employé dans les machines à imprimer.

Le tissu reste plaqué sur le presseur *D* jusqu'au cylindre *G* d'où il s'en détache pour aller s'enrouler sur le rouleau *H*.

Pendant le parcours du rouleau *C* au rouleau *G*, la matière plastique déposée sur le caoutchouc du presseur *D* a le temps de sécher ou de se coaguler et de faire corps avec l'autre partie de la matière plastique fixée sur le tissu, de sorte que celui-ci en se détachant du presseur entraîne les motifs complets de la gravure du cylindre *C*.

Pour activer le séchage ou la coagulation de la matière plastique, il peut être avantageux d'entourer le presseur d'une plaque chauffante ou d'une enveloppe *I* sous laquelle on fait circuler un courant d'air froid ou chaud.

Une contre-râcle *J* permet de nettoyer le caoutchouc du presseur. Entre cette contre-râcle et l'entrée du tissu en K, on peut frictionner le presseur avec des

corps susceptibles de supprimer toute chance d'adhérence de la matière plastique avec le caoutchouc, par exemple avec de l'huile minérale ou de ricin, du talc, etc.

La fig. 2 indique l'application de ce procédé au moyen de la machine à imprimer ordinaire, dans laquelle le doublier en calicot est remplacé par un doublier caoutchouté *L* ou enduit d'un vernis insoluble dans le solvant de la matière plastique. Ce doublier étant une toile sans fin, comme indiqué au dessin, ou une toile accompagnant le tissu *A*, celui-ci venant de *B* s'imprime contre le rouleau *C* sous l'effet de la pression du presseur *D*, et il reste en contact avec le doublier jusqu'en *G*, d'où il s'en détache pour s'enrouler en *H*. Le séchage ou la coagulation de la matière décorative est déterminé par une circulation plus ou moins intense d'air entre la plaque *I* et le tissu. Le doublier entoure le drap sans fin *M* de la machine à imprimer et il est maintenu tendu par un rouleau *N*. La partie du doublier sur laquelle se fait le séchage peut être aussi longue que désiré, ce qui permet d'entraîner la machine à grande vitesse et d'obtenir ainsi une grande production.

Le nettoyage du doublier par friction avec de l'huile, du talc ou autre matière, se fait entre le tendeur *N* et l'entrée *K* du tissu sur le presseur.

Autour des presseurs *D*, dans les deux dispositions représentées par les fig. 1 et 2, on peut mettre un ou plusieurs cylindres gravés qui permettent d'employer des matières plastiques de compositions ou de colorations différentes.

IX — APPRETS

b) Procédés

IX (*b*). **DEXTRINE SYSTEME WULKAN (La — et son emploi comme apprêt)**, par M. **O. H. MATZDORFF** (*Farber Zeit.*, t. **24**, p. 396, 1913).

L'auteur ayant expérimenté le procédé de fabrication de la dextrine de la « Dextrin-Automatgesellschaft », a trouvé que la dextrine obtenue est de qualité inférieure et surtout n'est pas homogène. Cette dextrine donnerait des solutions qui se troublent rapidement. Le fait de n'ajouter l'acide qu'à une portion de l'amidon que l'on ajoute ensuite à l'amidon à transformer ne permet pas d'obtenir un mélange bien homogène. Une autre différence importante consiste dans l'emploi par l'automagesellschaft d'amidon non desséché avec soin comme cela se fait dans la fabrication habituelle de la dextrine, et pouvant encore renfermer jusqu'à 20 % d'eau. Il est facile de comprendre que, pendant la cuisson il se formera d'autant plus de sucre que le produit est plus riche en eau, et cela aux dépens de la proportion de dextrine. Loin de présenter des avantages, le mode fabrication de la dextrine de l'Automatgesellschaft ne présenterait donc que des inconvénients.

P. CARRÉ.

IX *b*). **SOJA (Matière plastique extraite du — et pouvant servir d'apprêt)**, par MM. **J. CONTANT et F. PERROT** (B. F. 461.007).

Ce nouveau produit a comme constituant principal le lait obtenu des poids de Chine ou graine de soja hispida.

Le lait obtenu par les procédés courants en usage pour la fabrication de teou-fou, c'est-à-dire renfermant les matières protéiques et l'huile contenues dans les graines, est soumis à l'action isolée ou associée de bases et d'acides en proportions variables selon la qualité des graines, la richesse du lait et le produit à obtenir.

Ces proportions peuvent être les suivantes, pour un lait ayant une densité de 1,060.

Bases : Ammoniaque ou certains de ses sels,
Soude ou certains de ses sels,
Pyridine seule ou associée aux précédentes :
5 à 10 grammes de bases totales par litre de lait, ou 5 à 10 grammes d'une d'entre elles, si l'on emploie qu'une seule de ces bases.

Acides : Acétique,
Lactique
Phosphorique,
Nitrique.
Associés : 10 à 15 grammes d'acides par litre de lait.

Ces diverses préparations doivent être faites à la température d'environ 35°.

La matière obtenue est ensuite portée à l'ébullition dans une solution contenant soit du sulfate d'alumine, soit de l'alun d'ammoniaque.

Le temps de réaction est de 2 à 8 jours.

Le produit peut être coloré, gélatinisé dans un solvant, tel que : pyridine, acide acétique, et résorcine, etc., il peut incorporer de la cellulose ou ses sels, tels que : acétocellulose, hydrocellulose, oxycellulose, nitrocellulose ou des matières minérales : magnésie, talc, kaolin, etc.

Soumis à la compression il peut être découpé en plaques ou lames, servir d'apprêts, être étiré en fils et tissé et enfin remplacer le celluloïd et les produits similaires dans toutes leurs applications.

Les objets fabriqués avec ce produit acquièrent une grande dureté après immersion dans le formol.

IX *b*). — **DEXTRINE (Procédé de préparation des solutions de — et solidité des apprêts de —)**, par M. **FREIBERGER** (*Farber Zeit*, t. **24**, p. 293, 317, 1913).

Divers procédés ont été proposés pour la préparation directe des solutions de dextrine employées comme apprêts.

Les uns consistent à chauffer l'amidon avec une solution concentrée de chlorure de magnésium ou de chlorure de calcium. On peut employer indifféremment l'un ou l'autre de ces sels. Lorsqu'on chauffe l'amidon avec 5 % de son poids de $Ca\,Cl^2$ ou de $Mg\,Cl^2$, 3 heures 40 minutes sous 5 atmosphères, on obtient une solution claire de dextrine, légèrement jaunâtre, qui constitue un bon apprêt. Celui-ci est un peu moins hygroscopique que les apprêts ordinaires de dextrine. Avec une proportion plus faible de chlorure on obtient une solution moins claire, même après une ébullition plus longue ; une proportion plus élevée de chlorures donne un produit trop hygroscopique.

D'autres consistent à traiter l'amidon par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique, mais l'apprêt obtenu ou trop hygroscopique. On a proposé aussi l'emploi du bisulfite de soude qui donne difficilement une transformation complète.

Un procédé beaucoup plus simple consiste à traiter l'amidon par une solution de dextrine. C'est ainsi que lorsqu'on traite 11 kgs d'amidon par 120 litres d'une solution de dextrine à 11° Bé, on obtient une solution claire après une demi-heure de cuisson. Il faut éviter de prendre une dextrine préparée à l'acide nitrique, car celui-ci retarde la transformation de l'amidon dans ces conditions. Ce mode de préparation fournit un excellent apprêt ; il présente sur la dissolution de la dextrine du commerce, l'avantage d'être plus économique et de donner un produit plus régulier. P. CARRÉ.

IX *b*). **ENDUITS à base d'acétate de cellulose**, par l'**ACT. GESELL. F. ANILIN FABRIK** (B. F. 461.058).

Le solvant le plus généralement employé pour dissoudre l'acétate de cellulose est le tétrachloréthane, auquel on ajoute généralement, pour augmenter son pouvoir dissolvant, de l'alcool méthylique ou éthylique.

L'usage de ce mélange de solvants, pour l'application mécanique d'enduits sur étoffes (pour la fabrication de cuirs artificiels et laqués, pégamoïd, toiles d'aéroplane) présente un inconvénient sérieux, résultant de ce fait que l'alcool s'évapore en premier et que la masse restante devient à demi-solide, le tétrachloréthane seul n'ayant plus pour l'acétate de cellulose un pouvoir dissolvant suffisant, ce qui fait que l'enduit ne se répartit pas uniformément à la surface de l'étoffe.

Pour éviter cet inconvénient on ajoute au tétrachloréthane un corps augmentant son pouvoir dissolvant mais ne possédant pas une volatilité supérieure.

Comme corps susceptibles d'augmenter le pouvoir dissolvant du tétrachloréthane se recommandent les alcools amyliques ou les mélanges industriels comme l'huile de fusel.

On peut, par exemple, dissoudre de l'acétate de cellulose dans un mélange de 90 parties de tétrachloréthane et de 10 parties d'alcool amylique, ce mélange possédant un pouvoir dissolvant remarquable pour l'acétate de cellulose.

Pendant qu'on enduit les étoffes avec cette solution, les deux produits composant le mélange solvant, ayant une rapidité égale d'évaporation, il en résulte que l'acétate de cellulose reste toujours en solution et que l'enduit se répartit d'une façon uniforme.

A la place du mélange précédemment mentionné de tétrachloréthane et d'alcool amylique, on peut employer aussi tout autre composition et en faire varier les proportions, on peut également remplacer l'alcool amylique par l'huile de fusel.

IX *b*). **APPRETS à base de cellulose**, par la **SOCIETE INDUSTRIELLE DES TELEPHONES** (B. F. 460.915).

Les apprêts à base de cellulose sont appliqués sur un grand nombre de tissus pour leur donner des qualités particulières, et ils servent notamment à l'imperméabilisation des toiles d'aéroplanes. L'application de ces apprêts sur les tissus présente certaines difficultés par suite de l'évaporation rapide du dissolvant. Les couches déposées sur les tissus ne sont pas régulières et il en résulte des taches qui décèlent les points du tissu dont la résistance est plus faible et l'imperméabilité moins grande. Dans certains cas on est amené à appliquer une peinture sur les tissus, soit en l'incorporant aux apprêts, soit en l'appliquant sur l'apprêt déjà sec. Par suite des difficultés que l'on vient d'exposer, la peinture ne se dépose pas uniformément et il en résulte, avec les inconvénients déjà cités, un effet disgracieux à l'œil.

On évite cet ennui en incorporant aux apprêts à base de cellulose un corps inerte, notamment des sels métalliques, tels que le sulfate de baryte, le sulfure de zinc, les oxydes de zinc ou de magnésium, qui donnent à ces apprêts plus de consistance, rendent la dessiccation moins rapide et permettent de les étendre en couches uniformes.

L'incorporation de ces substances se fait en les broyant finement et en les mélangeant intimement à l'apprêt. On obtient ainsi une véritable émulsion et la viscosité de l'apprêt empêche la séparation ultérieure de ces corps.

L'apprêt ainsi préparé peut recevoir la teinture soit avant, soit après son application en y mélangeant des couleurs d'origine organique ou minérale. Le produit obtenu peut être appliqué au pinceau comme une peinture ordinaire ; il est d'un emploi très facile ; on peut le gratter, le malaxer à nouveau et le renforcer à volonté. Après évaporation, cet arrêt peut recevoir comme la peinture ordinaire une couche finale d'un vernis gras.

c) *Machines et appareils*

IX *c*) **LAINEUSES PLANETAIRES (Support à frottement pour rouleaux de —)**, par **M. H.-S. GREENE** (B. F. 436.700. — 1re add. 17.217).

Le perfectionnement qui fait l'objet de cette addition, a donc pour but de supprimer le jeu bruyant et le vacarme causé par le travail des tambours des laineuses planétaires et ce but est atteint d'une manière simple et pratique sans complications inutiles dans la construction du tambour.

La partie saillante de l'invention est la disposition des tourillons B dans les coussinets mobiles H que les tourillons joignent à frottement lisse pour y être retenus. Il est encore à remarquer que les surfaces de support sont plus grandes entre les coussinets B et les boîtes G, qu'entre les parties diamétralement opposées des tourillons et leurs coussinets de sorte qu'il y a peu de possibilité d'une usure par frottement entre les tourillons et les coussinets. Les tourillons dépassent le haut des coussinets qui est placé ou autrement diminué pour permettre au cercle E la co-opération avec les tourillons B.

La roue D n'est pas indispensable pour le bon fonctionnement de l'invention et elle peut être supprimée sans limiter l'invention, les fentes *c* et les ouvertures *d* devenant naturellement inutiles aussi en cas de suppression de la roue D.

IX *c*). — **MERCERISAGE des écheveaux. Augmentation du rendement des machines**, par la **NIEDERLAHNSTEINER MASCHINENFABRIK** (B. F. 459.370 et 459.652).

1 et 2 désignent des cylindres montés horizontalement, autour desquels est placé l'écheveau de fil 3 à traiter. Le cylindre 2 possède un coussinet placé à demeure dans le bâti 50, tandis que le coussinet 1a du cylindre 1 se trouve à l'extrémité inférieure de la paire de bras de levier 5 disposés pour osciller autour de l'axe 19 et par conséquent, pendant les oscillations de cette dernière en décrivant un arc de cercle de faible courbure, doit être rapproché du cylindre 2 ou en être écarté.

Une paire de bras de levier 4 également disposée pour osciller autour de 19 et reliée rigidement au coussinet 1a du cylindre 1 porte à son extrémité inférieure un galet 6 qui repose sur la circonférence du disque distributeur 8 fixé sur l'axe distributeur principal 7 de la machine.

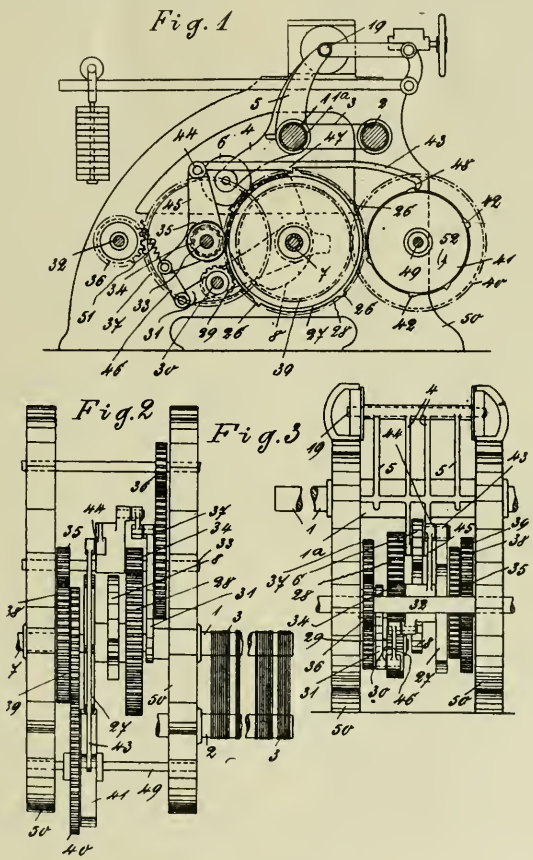
Au disque 8 sont reliés rigidement d'une part un disque 27 possédant à la circonférence des dents d'arrêt disposées à des écartements plus ou moins grands, d'autre part à une roue dentée 28 qui engrène avec une roue dentée 29 montée en 30 dans un levier 31 tournant fou autour de 7.

Parallèlement à l'axe de distribution 7 est monté dans le bâti 50 sur arbre 33 sur lequel se trouvent les roues dentées 34 et 35, dont la dernière transmet les rotations de l'arbre 33, par un renvoi de mouvement 38, 39 et 40 monté en partie fou sur 7, à un troisième

arbre 49 monté parallèlement à 7 et portant un disque-came ou tambour 41. L'arbre 33 est animé d'un mouvement de rotation constant par l'axe de commande 32 à l'aide de deux roues dentées 36, 37.

Le levier 31 est en connexion par une patte articulée 46 avec l'un des bras d'un levier coudé 45 monté fou pour tourner sur l'arbre 33, et à l'autre bras duquel est articulé en 44 un cliquet 43 muni de deux appendices 47 et 48. Un ressort 51 tend en même temps à coudé 45 pouvant alors osciller librement autour de 33 et par 46 le bras de levier 31 suffisamment pour que la roue dentée 29 de ce dernier viennent en prise avec 34.

Le disque distributeur 8 est ainsi mis en rotation à la vitesse qui lui est imprimée par les roues 36, 37, 34, 29, 18, et effectue en même temps. par le galet 6 glissant sur sa circonférence ou par les mouvements d'oscillation des leviers 4 5, opération éventuelle



Mercerisage des écheveaux

Fig. 1, Elévation, — Fig. 2, Plan partiel, — Fig. 3, Profil

tirer constamment le levier coudé 45 dans une position telle que la dent d'arrêt 47 s'applique avec une certaine pression contre l'une ou l'autre des dents d'arrêt du disque 27 tournant au dessous du cliquet 43. Si, pendant la révolution uniforme du disque-came ou du tambour 41 provoquée dans le sens de la flèche 52 les roues dentées 36, 37, 34, 35, 38, 39, 40, le dos de l'un ou l'autre des appendices de 41 en formes de talons 42 s'engage sous l'extrémité en forme de palpe 48 du cliquet 43, celui-ci oscillant autour de 44 est élevé. En même temps, le talon d'arrêt 47 se dégage de la dent 27 de sorte que le ressort 51 attire le levier s'exerçant sur le fil 3 ; par exemple tend ou détend ce dernier.

A la fin de cette opération, une autre des dents d'arrêt 26 du disque 27 qui a tourné avec le disque distributeur, vient buter contre le talon 47 du cliquet 43 revenu dans sa première position après la levée et pousse ce cliquet vers la gauche, en faisant reculer simultanément le levier coudé 45 autour de 33 ou le levier 31 autour de 7 ; ce recul s'effectue avec une amplitude suffisante pour mettre de nouveau hors de prise les roues dentées 29, 34 ; un arrêt instantané du disque distributeur 8 se produit alors, attendu que

le ressort 51 n'a pas assez de force pour faire cesser l'encliquetage du disque 27 par une pression rétrograde sur 43 ou sur la dent d'arrêt 47.

Dans les machines à merceriser aux moments où les organes de transmission des efforts ne devaient pas agir sur le filé les disques de commande, ou de levage, en rotation supportaient toute la pression des forces appliquées sur les leviers ou autres organes de transmission ; il se produisait ainsi de fortes pression sur les paliers et les axes, une usure proportionnelle des organes en jeu et une dépense considérable de lubréfiant ; de plus pour vaincre les résistances de pression et de frottement, il fallait augmenter la dépense de force de la commande de la machine.

On arrive à un meilleur résultat en empêchant les organes de transmission de la force, organes influencés par les disques de commande et de levage, de se déplacer à certains moments par rapport au disque de commande qui continue à tourner ; ceci s'obtient en ménageant un appui fixe à ces organes de manière à leur éviter tout mouvement dans le sens et à des moments où les opérations de travail du filé n'exigent pas que ce filé soit soumis aux forces transmises par ces organes.

1 et 2 désignent les rouleaux disposés horizontalement, autour desquels est placé le filé à travailler. Le rouleau 2 comporte un palier fixe disposé dans le bâti 50, tandis que le palier 1ª du rouleau 1 est situé à l'extrémité inférieure d'une paire de bras de leviers oscillants 5 disposés sur l'axe 19 et peut par conséquent lors des oscillations de cette paire, être rapproché ou écarté du rouleau 2 en décrivant un arc de cercle de faible courbure.

Une paire de bras de leviers 4 oscillant aussi autour de 19 et rigidement reliée au palier 1ª du rouleau 1, porte à son extrémité inférieure un galet glisseur 6, qui repose sur la circonférence du disque de commande 8 fixé sur l'arbre de commande principal 7 de la machine. Ce disque est mis en rotation continuelle ou périodique par l'arbre 14, au moyen de la transmission par courroie, friction ou engrenage 10, 11, 12 13.

L'axe 19 de la paire de bras de leviers 5 peut se déplacer dans le sens horizontal ; il est situé sur des roulettes ou galets 15, qui peuvent être déplacés sur des rails de guidage 16 leur servant par en bas d'appui et par en haut de contre-pression. Une tige 18 prend sur l'axe 19 ou sur le moyeu reliant la paire de leviers 4 ; cette tige possède à son autre extrémité un pas de vis. Le pas de vis de cette tige est saisi par un corps de palier 20 qui a sur l'avant la forme d'un volant 21 et tourne dans un collier 22 porté par deux bras 23 qui peuvent osciller sur un arbre 24 disposé dans le bâti 50.

Un levier 25 oscillant sur l'arbre 24 est soumis à l'influence de l'effort destiné à agir sur le filé, en l'espèce le poids 26. Le levier 25 oscille dans le voisinage d'un chevalet 28 muni d'un trou ou similaire par lequel peut en dessous du levier 25 une cheville 27 ou similaire. Si le levier 25 repose sur la cheville 27 la totalité de l'effort exercé par le poids 26 est porté par l'appui fixe 27, mais si le levier s'en écarte, il transmet sa pression par les bras 23 et la tige 18 sur l'axe 19 et par le levier 5 sur le rouleau 2.

Si le galet 6 se trouve sur les parties de la périphérie du disque à courbes 8 les plus proches ou rapprochées de l'axe 7, le galet n'exerce qu'une pression légère, à peu près correspondante à son propre poids, contre la surface courbe, et le rouleau 2 est plus ou moins rapproché du rouleau 1, car en ce cas ce rouleau tend à osciller perpendiculairement sous l'axe 19 par suite de l'influence du poids propre des leviers 4, 5. Dans ces positions représentées fig. 3, le filé se détend ou se ratatine et lorsque l'intervalle entre les rouleaux est le plus petit, on peut enlever ou placer le filé. L'effet de la charge 26 du levier 25 sur le filé est alors complètement supprimée, car le levier repose sur l'appui 27. La machine n'a donc pas à fournir une dépense de force sur le disque de commande 8 afin d'agir contre la charge 26.

Mais si le galet 6 court sur les parties de la périphérie du disque courbe 8 de plus en plus éloignées de l'axe 7, le rouleau 2 s'écartera de 1, pendant que le levier 5 tourne autour du poids 19, et l'écheveau 3 placé sur les rouleaux sera étiré ; mais il arrivera un moment où la résistance à la traction du filé en écheveau équilibrera le déplacement contraire des leviers 4, 5 provoqué par la course du galet 6 sur les parties du disque de commande les plus éloignées de la périphérie. A partir de ce moment et dans la suite du soulèvement ou déplacement du galet 6, les leviers 4, 5 seront obligés de tourner autour du rouleau 2 comme centre de rotation, en sorte que l'axe 19, avec les roues 15 et la tige 18, sera déplacé vers la droite. Ce déplacement produit une rotation du bras 23 autour de 24 et par conséquent aussi la rotation du levier 25 fixé sur 24. Ce levier est soulevé en sorte qu'alors la pleine charge 26 travaille à étirer le filé en écheveau 3, c'est-à-dire que les rouleaux 1, 2 s'écartent l'un de l'autre.

En déplaçant la tige 18 au moyen du volant 21, on peut déplacer l'axe 19 vers la gauche ou la droite, par conséquent faire varier dans certaines limites le moment où débute la rotation du levier 25 autour de 24 et déterminer exactement ce moment. Les roues 15 empêchent grâce à la contre-pression des rails supérieurs 16 tout déplacement de l'organe articulé 19 vers le haut.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 6 JANVIER 1914

II. — PRODUITS CHIMIQUES

Minéraux

Procédé de fabrication de l'hydrosulfite de soude basé sur la détente de l'acide sulfureux liquéfié [L. Descamps] (B. F. 459.144 du 27 août 1912-28 oct. 1913).

(Analysé p. 36).

Procédé de fabrication électrolytique d'hydrosulfites [Act. Gesell.] (B. F. 459.318 du 27 mai-3 nov. 1913-.

(Analyse p. 36).

Procédé de préparation directe d'hydrosulfite anhydre à partir de solutions aqueuses d'hydrosulfites [Chem. fab. Griesheim-Elektron] (B. B. 460.610 du 25 juin-8 décembre 1913).

(Analysé p. 36).

Procédé pour la production électrolytique de perborates [Chem. fab. Grunau Landshoff et Meyer] (B. F. 458.550 du 29 mai-13 oct. 1913).

(Voir *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts*, février 1914).

Procédé pour la fabrication de l'eau oxygénée [A. HEMPEL] (B. F. 1re add.: 17.505 du 10 juillet 1912-4 oct. 1913).

(Voir *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts*, février 1914).

c). Organiques

Procédé de préparation des sulfo-chlorures des acides phénols-orthocarboniques et des dérivés de ces acides [F. BAYER] (B. F. 461.320 du 11 août-26 déc. 1913)

On chauffe au-dessous de 100° C. les phénols o-carbonique avec un fort excès de chlorosulfurique.

Procédé de fabrication d'anhydrides des acides gras non saturés à poids moléculaires élevé et de leurs produits d'addition halogènes et transformation de ces corps en amides et uréides [STÉ IND. CHIM.] (B. F. 456.571 du 21 juin 1912-29 août 1913).

Procédé de fabrication d'esters des oxacides gras [CHEMISCHE WERK H. BYK] (B. F. 458.645 du 31 mai-15 octobre 1913).

Procédé pour la production d'acide salicylique pur à partir du phénol fabriqué d'après le procédé au monochlorure de benzol [C. TORLEY et O. MATTER] (B. F. 458.784 du 28 avril-17 octobre 1913).

Action de CO^2 sur le résidu pulvérisé obtenu par évaporation.

Procédé de fabrication du glycol [STÉ D'EXPLOSIFS ET DE PROD. CHIM.] (B. F. 458.733 du 13 août 1912-17 octobre 1913).

Saponification de la monochlorhydrine par le bicarbonate de sodium.

Procédé de préparation d'esters de l'acide 2-piperonylchinoline-4-carbonique et de ses dérivés [CHEM. FAB. V. E. SCHERING] (B. F. 459.180 du 12 juin-29 octobre 1913).

Procédé de fabrication de diethylsulfate [L. LILIENFELD] (B. F. 459.282 du 16 juin-31 oct. 1913).

Procédé pour la fabrication de la pinacone en partant de l'acétone [STÉ BOGATYR] (B. F. 459.313 du 17 mai-3 novembre 1913).

Procédé de fabrication de chlorure de p. nitrophénylcarbonyle [MEISTER] (B. F. 459.885 du 12 juin-18 novembre 1913).

On traite la p. nitraniline par du phosgène.

1re add. 17.990 du 11 juillet 1913 (janvier 1914).

On traite le chlorure de p. nitrophényl carbonyle par une base primaire ou secondaire substituée ou non, ou on fait agir 1 mal. phosgène sur 2 mal. p. nitraniline.

Procédé de production de diméthylamino-oxymethane et de diméthylamine [F. BAYER] (B. F. 460.429 du 16 juillet-2 décembre 1913).

Procédé de fabrication de sels de la bétaïne [ACT. GESELL.] (B. F. 460.478 du 17 juillet-3 déc. 1913).

Procédé de production d'anhydrides carboniques l'acétylène [CONSORTIUM FEVR. ELEKTRO CHEMISCHE IND.] (B. F. 460.553 du 21 juillet-5 déc. 1913).

Procédé de préparation d'éthers sels et d'éthers oxydes de l'éthylidène glycol et de l'alcool vinylique [CHEM. FAB. GRIESHEINS-ELEKTRON] (B. F. 461.223 du 8 novembre-23 déc. 1913).

Procédé de production d'anhydrides carboniques organiques monobasiques [NAAMLOOZE VEN NO OT SCHAAP. FAB. V. CHEM. PROD.] (B. F. 461.540 du 16 mai-31 décembre 1913).

HYDROCARBURES. **Procédé de fabrication d'hydrocarbures non saturés et de composés intermédiaires** [E. MATTHEWS ET W. BLIN] (B. F. 459.871 du 4 juin-18 novembre 1913).

Procédé de fabrication d'hydrocarbures non saturés [E. MATTHEWS, W. BLIN et M. ELDER] (B. F. 460.573 du 21 juillet-5 décembre 1913).

CAOUTCHOUC. **Procédé pour produire de l'érythrène, ses homologues et ses dérivés** [F. BAYER] (1re *add.* 17.873 du 17 juin-6 déc. 1913 au B. F. 422.596).

Emploi de vases en quartz ou en platine.

Procédé pour la production d'isoprène [BADISCHE] (1re *add.* 17.233 du 19 février-26 juillet au B. F. 440.130).

Remplacement du diméthyl allène par l'isopropylacétylène.

Procédé de production de l'érythrène [F. BAYER] (B. F. 458.677 du 2 juin-16 octobre 1913).

On traite le crotonylique par les déshydratants.

Perfectionnement dans la fabrication et la préparation du caoutchouc et de substances analogues au caoutchouc (B. F. 459134 du 3 juin-28 oct. 1913).

CORPS GRAS. **Perfectionnements dans la fabrication et l'utilisation de produits sulfonatés de certaines huiles, graisses, oings et autres corps gras** [J. LEVINSTEIN] (B. F. 458.998 du 28 février-23 octobre 1913).

On part de la cire du Japon que l'on sulfone par le sulfurique monohydraté. Le produit fourni est miscible à l'eau.

Nouveau mode d'application des éthers organiques de la série grasse [STÉ DU CARBUROL] (B. F. 461.520 du 20 août-31 déc. 1913).

Emploi des éthers des acides gras comme carburants.

Procédé d'hydrogénation des matières huileuses [C. ELLIS] (B. F. 461.578 du 18 juillet 1913-6 janvier 1914).

Action directe de l'hydrogène en présence d'un catalyseur.

Procédé pour la fabrication du pétrole soluble à l'eau [H. CROCHEPEYRE] (B. F. 461.538 du 10 mai-31 décembre 1913).

III. — MATIERES COLORANTES

d). Organiques artifiicielles

AZOIQUES. **Procédé de production de nouveaux colorants monoazoïques insolubles dans l'eau** [F. BAYER] (B. F. 458.641 du 31 mai-15 octobre 1913).

Ex. : 2-5-dichloraniline + p. phénétidine-acétoacétique (p. f. 105-104). Le colorant jaune pur sert à faire des laques.

AZOIQUES. **Procédé de fabrication de colorants produisant des nuances violettes à bleues sur la fibre.** [F. BAYER] (1re add. 17.893 du 25 juin-6 déc. 1913 au B. F. 442.697).

Combinaison d'un diazoazoïque ne contenant point de groupe amino et oxy ou de ses dérivés et une molécule des dérivés diazoïques de l'acide 2-5-7 ou 2-8-6 amino naphtol sulfo ou de leurs dérivés substitués en 1, par du chlore avec le 2, 2' dinaphtylamino 5, 5' dioxy 7, 7, disulfo.

Les colorants obtenus se développent à la diazo-

nitraniline ; les nuances obtenues vont du violet au bleu et sont rongées à l'hydrosulfite en blanc pur.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques jaunes pour coton. [CHEM. FAB. GRIESHEIM ELEKTRON (B. F. 461.039 du 1er août-17 déc. 1913).

Combinaison d'un tétrazo de benzidine *m.* substitué (Cl ou CH^3) avec deux molécules d'un 1 amino phényl 5 pyrazolon. 3 carboxylique, ou 1 nitro phénylène et réduction. Les colorants teignent le coton en jaune et jaune rougeâtre passant à l orange par diazotation sur la fibre et développement avec le β-naphtol.

Les colorants pyrazoloniques du B. F. 415.632 qui dérivent aussi de la benzidine *m.* substitué sont des colorants pour laine et non pour coton.

Nouveaux colorants monoazoïques pour laine, solides au lavage et leur procédé de production. [ACT. GESEL] (1er add. 17.905 du 3 juill.-19 décembre 1913 au B. F. 430.146).

La combinaison du 2-5 dichloroazobenzène 4 sulfo avec des alcoylaralcoylarylamines conduit à des colorants analogues à ceux du brevet principal mais de nuance plus rouge.

Exemple : éthylbenzylaniline + 2-5 dichloraniline 4 sulfo. On obtient un orangé solide au lavage.

Procédé de production de matières colorantes disazoïques se prêtent particulièrement à la fabrication de laques [CHEM. FABRIK GRIESHEIM ELEKTRON] (B. F. 461.644 du 13 août 1913-7 janvier 1914).

Les colorants du B. F. 425.448 : tétrazo o-dichlorobenzidine (NH^2 Cl. 1.2.) + 1 aryl 3 méthyl 5 pyrazolone sont insolubles dans l'eau et dans l'huile. Avec la *m* dichlorobenzidine les colorants sont plus verdâtres, mais ne sont pas solides à l'huile.

Par contre avec la tétrachloro benzidine on obtient des colorants insolubles dans l'huile ce qui les distingue de ceux du brevet 425.448 ; leur nuance est plus verdâtre.

ACRIDINE. **Procédé pour la production de 3. 6 diamidoacridine et de ses dérivés alcoylés.** [L. CASSELLA] (1er add. 17.966 du 10 juillet 1913-5 janvier 1914 au B. F. 433.079).

Rectification de formule

R représente CH^3, C^2H^5, C^3H^7, CH^2.

R, représente Cl. SO^3H, NO^2.

ANTHRACENE. **Procédé de préparation de 2 nitro-quinizarine.** [F. BAYER] (B. F. 461.094 du 4 août-18 déc. 1914).

Préparation de la 2 nitroquinizarine par nitration en milieu acétique cristallisable, avec du nitrique à 40° B. à 20-30° C. puis 40-50° C.

DIVERS. **Procédé de fabrication de colorants jaune brun pour laine.** [MEISTER] (1er add. 17.874 du 17 juin-6 déc. 1913 au B. F. 443.809).

On remplace le *p*-amino-phényl-naphtyl-amino-sulfo par un amino - phényl - naphtyl - amino - sulfo ou dérivés ou un aryloxy ou arylido diamino diphényl-amine-amino-sulfo substitué ou non et on fait réagir le 1 chloro 2-4 dinitrobenzène.

Procédé pour la production de colorants de cuve de la série anthracénique [L. CASSELLA] (B. F. 459.256 du 30 août 1912-31 oct. 1913).

La condensation des diaminoanthraquinones avec la benzoquinone ou l'α-naphtoquinone, en solution alcoolique ou acétique fournit des colorants qui sur cuve ont peu d'affinité pour la fibre. Ces colorants renferment encore un groupe amino libre qui peut se combiner aux chloranthraquinones en formant des anthramides teignant le coton en rouge brun solide.

IV. — FIBRES TEXTILES

c) *Artificielles*

Appareil pour le traitement des fils dévidés et autres matières dans un ou plusieurs bains successifs [L. HERMSDORF et B. TEUFER (B. F. 458.047 du 19 mai-1er août 1913).

Solvants pour les résines et pour la nitrocellulose et solutions de ces corps [BADISCHE] (F. F. 459.006 du 5 mai-24 oct. 1913).

Emploi comme solvant de cyclohexanone.

Procédé pour la fabrication d'objets de toute nature à base d'éthers celluloïques [H. DREYFUS] (B. F. 461.544 du 2 juin-31 déc. 1913).

V. BLANCHIMENT.

b) *Procédés*

Procédé de stabilisation des solutions alcalines caustiques de peroxyde d'hydrogène et emploi des solutions stabilisées pour le blanchiment. [ROSSLER] (B. F. 460.959 du 11 juillet-16 déc. 1913. (Voir *Rev. Blanchissage, Blanchiment*, Février 1914).

c). *Appareils..*

Appareil pour le traitement d'écheveaux au moyen d'un liquide contenu dans une cuve. [H. HABLUTZEL] (B. F. 460.829 du 28 juillet-12 déc. 1913). (Voir *Rev. du Blanchiment, du Blanchissage et des Apprêts*, février 1914).

VII. TEINTURE.

Procédé pour développer les teintures sur les cheveux et sur les fourrures [ACT. GESELL.] (B. F. 460.566 du 21 juillet-5 déc. 1913).

(Voir *Le Teinturier pratique*, février 1914).

Procédé pour l'ornementation des cuirs par teinture [M. BOYEUX] (B. F. 459.970 du 20 sept. 1912-20 novembre 1913).

(Voir *Le Teinturier Pratique*, fév. 1914, p. 20).

Machine pour teindre le fil en écheveaux, les tissus, etc. [W. SEHLBACH] (B. F. 459.196 du 13 juin-29 oct. 1913).

(Analysé p. 19).

b). *Procédés*

Nouveau procédé de décoration des tissus [A. COUTEL] (B. F. 459.971 du 21 sept.-20 nov. 1913).

(Analysé p. 19).

Procédé de décoration des tissus [M. RATIGNIER ET H. PERVILHAC] (B. F. 459.267 du 31 août 1912-31 oct. 1913).

(Analysé p. 21).

Procédé de teinture des fourrures, des cheveux, et autres articles analogues [ACT. GESEL F. ANILINFABRIK] (B. F. 445.880 du 8 juillet-21 nov. 1912).

Voir *Le Teinturier Pratique* 1913., p. 11.

VIII. — IMPRESSION

b). *Procédés*

Procédé propre à produire des tons gris grand teint dans l'impression des tissus [F. BAYER] (1er add. 17.683 du 2 mai-27 oct. 1913).

On imprime la couleur suivante :

150 gr. chlorure de dibromoisatine α-anthrol (B. F. 407.507).

600 gr. amidon et adragante.

100 gr acétate de cobalt.

30-120 gr. rongalite.
120-130 gr. eau

On vaporise 1 heure et lave ; on obtient ainsi une nuance grise.

c) Machines

Procédé pour obtenir sur les tissus des effets décoratifs en relief ou en creux [STÉ AME DES USINES DE L'ESPÉRANCE] (B. F. 453.829 du 31 janv.-17 juin 1913).

IX. — APPRETS

b) Procédés

IMPERMEABILISATION. — **Procédé pour rendre imperméable à la poussière les velours, peluches et autres matières analogues employées dans la tapisserie et pour d'autres usages analogues** [J. MENDEN] (B. F. 459.048 du 10 juin-24 oct. 1913).

On applique sur l'envers du velours deux enduits dont le premier est formé d'une substance soluble additionnée d'une couleur, tandis que le second est fait d'une substance insoluble dans l'eau mais soluble dans un hydrocarbure, collodion, huile camphrée.

Procédé nouveau ou perfectionné pour imperméabiliser des tissus ou analogues [H. et T. OLIVER] (B. F. 460.226 du 10 juillet-26 nov. 1913).

On trempe le tissu dans le mélange :

Gomme tragasol	1 p.
Eau	1 p.
Glycérine	1 p.
Pigment sec pour colorer si l'on veut.	

On sèche sur cylindre et couvre avec une solution de borax dans l'eau (0 gr. 8 pour 4 à 5 litres d'eau). Enfin on couvre d'un vernis élastique composé de gomme arabique ou de copal bouilli avec de l'huile de lin.

IX *c*). SECHAGE. — **Dispositif pour charger et décharger les tissus dans les séchoirs mécaniques** [BENNO-SCHILDE] (B. F. 458.305 du 23 mai-8 octobre 1913).

Procédé de décoration des tissus [L. REVOIN] (B. F. 459.745 du 14 sept. 1912).

On projette avec un vaporisateur ou on étend avec un pinceau, dans les parties ajourées d'un pochoir, une couleur, un vernis, une matière grasse sur un tissu teint ; que l'on plonge ensuite dans un bain décolorant à action rapide. On enlève ensuite l'enduit protecteur.

Procédé pour charger la soie [M. GUNTHER] (B. F. 460.137 du 8 juillet-24 nov. 1913).

(Analysé p. 25).

c). Machines

Procédé et dispositif pour réaliser un chargement et un déchargement facile des tissus dans les séchoirs mécaniques à suspension pour tissus [BENNO SCHILDE] (B. F. 458.305 du 23 mai-8 oct. 1913).

(Analysé p. 27).

Procédé et dispositif pour augmenter le rendement de machines à ouvrer les articles textiles, dont les phases de travail sont réglées par des disques distributeurs rotatifs agissant sur des commandes articulées à levier et autres organes analogues [NIEDERLANHSTEINER MASCHINEN FABRIK] (B. F. 459.652 du 13 juin-11 nov. 1913).

Dispositif de commande pour les cylindres à lainer de machines à lainer à tambours avec cylindres et contre-parties à rouleaux [P. KLUG] (B. F. 459.009 du 8 mai-24 oct. 1913).

(Analysé p. 28).

MERCERISATION. — **Dispositif de réglage de la transmission des efforts sur les filets en écheveaux disposés autour de paires de rouleaux, pour machine à merceriser dans lesquelles des disques de commande transmettent sur les filés, l'effort nécessaires au travail de ces filés** [NIEDERLAHNSTEINER MASCHINEN FABRIK] (B. F. 459.370 du 18 juin-4 nov 1913).

(Analysé p. 58).

DIVERS

Procédé de fabrication des lacets, rubans, cordons, fils et autres articles analogues [THE AZULAY SYNDICATE] (B. F. 458.940 du 7 juin-22 oct. 1913).

On fait passer les fibres non filées, dans une filière puis dans un bain de matière adhésine pour obtenir une bande de forme et de dimension convenables.

Manchon pour embobinage [E. P. RENARD] (B. F. 459.184 du 12 juin-29 oct. 1913).

Machine pour impressions sur papiers et sur étoffes [MASCHINENFABRICK MAX KRŒNBERT (B. F. 457.777 du 13 mai-25 sept. 1913).

PARTIE COMMERCIALE

L'INDIGO ARTIFICIEL AU JAPON ET LA CONCURRENCE DES FABRICANTS ALLEMANDS ET SUISSES.

Kobé, le 7 octobre 1913.

Le journal *Commerce*, organe de la « Japan Foreign Trade Association », signale que la concurrence entre les fabricants d'indigo artificiel, allemands et suisses, est devenue tout dernièrement des plus vives et que les uns et les autres ont constamment réduit leurs prix.

La valeur de l'indigo artificiel importé au Japon s'élève annuellement à 4.000.000 de yen (Fr. 10.360.000).

Jusqu'en 1911, le marché avait été monopolisé par le produit allemand ; mais, en avril dernier, l'indigo suisse fit son apparition et trouva acheteurs, pour un chiffre de yen 100.000 (fr. 259.000). L'année dernière, les importations de l'article allemand atteignirent jusqu'à 3.500.000 yen (fr. 9.065.000) ; mais, depuis lors, la lutte entre les produits germaniques et helvétiques est peu à peu devenue aiguë et des deux côtés les prix de vente ont été rapidement abaissés.

L'indigo allemand (sec), est coté maintenant à yen 190 les 100 livres et le produit suisse similaire à yen 180 soit à un rabais de 25 % environ, par rapport aux évaluations pratiquées à l'époque de la révision du tarif douanier japonais.

Le prix de l'indigo suisse est encore descendu de

plus de 20 %, comparativement aux cotations en cours, lors de sa première introduction, l'année dernière, sur le marché japonais.

En raison de cette différence de prix de 10 yen des indigos allemands et suisses, les consommateurs sont inclinés à préférer ce dernier.

Aussi, s'attend-on à ce que, tôt ou tard, les fabricants allemands réduisent leurs prix, afin de pouvoir surmonter cette concurrence.

L'indigo suisse est acheté directement aux fabricants par la « Taisho Boyeki Kaisha », tandis que le produit allemand est importé principalement par deux maisons etrangères de Kobé et vendu surtout par l'intermédiaire de la « Daido Ai Kabushiki Kaisha ».

Toujours, d'après ce même journal *Commerce*, le produit suisse est en meilleure posture pour faire face à la concurrence et est l'objet, actuellement même, de commandes de plus en plus nombreuses, en sorte que l'on s'attend que ses importations totales pour cette année arrivent à dépasser 800.000 yen (fr. 2.072.000), tout cela, naturellement, au détriment de l'article allemand. En somme, on estime que l'importation de celui-ci tombera au-dessous de yen 3.000.000 pour cette même année 1913.

Le produit suisse actuellement importé consiste en une qualité unique équivalente à l'indigo allemand sec, mais une qualité, égale au « Bleu pur » des fabricants allemands, doit être introduite sous peu et l'on escompte que le champ des ventes de l'indigo allemand sur le marché japonais sera encore l'objet de nouveaux empiètements de la part des produits suisses.

SOCIETES

SYNDICAT INTERNATIONAL DES TEINTURIERS DE SOIES

Le syndicat international des teinturiers de soies vient de s'entendre avec les syndicats suisse et allemand de fabricants d'étoffes et de ruban de soie, pour relever ses prix de 5 % à partir du 1er mai 1914. L'Italie n'a pas adhéré à l'entente internationale ; sa concurrence se faisant surtout sentir en Angleterre, aussi le syndicat s'est-il engagé à accorder à ses clients une prime à l'exportation pour tous les produits destinés au marché anglais, jusqu'à l'introduction en Italie des tarifs internationaux.

SCHEURER-LAUTH ET CIE

Fabrique d'indiennes à Thann (Alsace). — Les bénéfices nets du dernier exercice se sont élevés à 65.612 marks contre 140.000 marks l'année précédente. A l'aide d'un prélèvement de 34.388 marks sur les réserves, le dividende a pu être fixé à 5 % au lieu de 7 % précédemment.

BIBLIOGRAPHIE

Studio microscopico e chimico per riconoscimento delle fibre vegetali, lane, peli, pellicire, sete, etc., par ALEXANDRO SOLARO, *Inspecteur des douanes, diplômé de l'Ecole de Florence*. Un volume in-4° avec 30 tableaux et 400 reproductions photographiques de fibres au microscope. Prix : 26 fr. 50.

Cet ouvrage comprend quatre parties :

I. — Fibres d'origine végétale, coton, lin, chanvre, la ramie, le jute et leurs nombreux succédanés : sunn genêt, calotropis, ananas, agave, aloès, sanseviera coir, etc

II. — Fibres d'origine animale, diverses variétés de laine et ses succédanés (astrak, chèvre, lama, chameau, etc.) et les poils d'un grand nombre d'animaux, qui peuvent se feutrer :

III. — Soie naturelle sous toutes les formes produites par les diverses variétés de bombyx et de tussah ;

IV. — Soie artificielle, obtenue par les divers procédés industriels ;

L'auteur s'est inspiré de toutes les recherches faites avant lui et notamment celles classiques de Vétillard, ainsi que les travaux les plus récents des technologistes allemands.

Le lecteur trouvera pour les renseignements nécessaires à la manipulation des instruments microscopiques, leur conservation et celles de leurs accessoires, les meilleures méthodes pour les préparations et solutions employées, les échelles micrométriques d'agrandissement, les réactifs les plus en usage, etc.

Chacune des fibres dont il est question dans l'ouvrage est reproduite photographiquement en long et en coupe, après avoir subit l'action des réactifs les plus connus, etc.

Cet ouvrage est certainement un des meilleurs qui ait paru sur la microscopie des fibres textiles qui sert de base à l'analyse quantitative des tissus clairs. L'ordre est bien la précision des 400 épreuves photographiques de fibres originales reproduites dans le texte, l'indication complète des recherches de l'auteur qui n'a oublié aucun textile depuis les plus répandus jusqu'aux fibres les moins utilisés constituent un ensemble excellent d'un précieux recueil de documentation.

Le volume se termine par un appendice étendu sur l'analyse qualitative des tissus, un index alphabétique et une bibliographie.

L'éditeur a soigné particulièrement l'impression du livre, ce qui a sa valeur, pour un ouvrage de ce genre.

FARBWERKE V. MEISTER LUCIUS & BRUNING

Teintures sur tissu de laine et de fibre Solidonia. — Färbungen. auf. Stoff. aus. Wolle und Solidoniafaser. Carte 888, avec 18 échantillons doubles.

Verts modernes sur pièces. — Moderne grüne. Farben. auf. Stückware. Carte 890 avec 9 échantillons.

Teintures à la cuve rongées à l'hydrosulfite CL. — Farbungen. von Küpenfarbstoffen. mit Hydro sulfit CL geätzt. Carte 892 avec 12 échantillons.

Colorants hélindone dans l'article tannin rongé. Carte 887 avec 10 échantillons.

Mélanges de laine (couleurs développées au bichromate). Woll melangen (Chromentwicklungs. farben). Carte 884 avec 132 échantillons.

SOCIÉTÉ DES PRODUITS FRED. BAYER & Cie

Colorants benzidine sur filés de coton II. Brochure 2124, 1913, de 41 pages avec 262 échantillons.

FARBWERK MUHLHEIM VORM. A. LEONHARDT & Cie.

Couleurs substantives rongées à l'hydrosulfite. — Substantive Farbstoffe mit. Hydrosulfit. geätzt. — Direct colours discharge with. Hydrosulfite. Carte n° 812 avec 76 échantillons.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE

Lille. — Imp. G. SAUTAI

N°s 49, 50, 51. — **Bleu katiguène direct B ex conc.** (1.25, 2.5, 5 %) [*By*].

N°s 52, 53, 54. — **Benzo bleu lumière FR** (0.5, 1.5, 4 %) [*By*].

N°s 55, 56, 57. — **Indigo katiguène CL5G ex. conc.**

N° 58. — **Jaune pyrogène R** (10 %) [*I. C.*]

N° 59. — **Jaune lumière solide E3G** (3 %) [*By*].

N° 60. — **Jaune pyrogène GG** (10 %) [*I. C.*]

N° 61. — **Orangé pyrogène R** (10 %) [*I. C.*]

N° 62. — **Orange pyrogène G** (10 %) [*I. C.*]

N° 63. — **Brun pyrogène jaunâtre R. S.** (10 %) [*I. C.*]

N° 64. — **Gris erganone 2B** [*B.*]

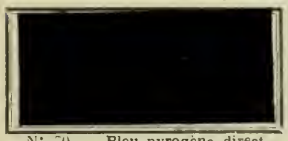
N° 65. — **Ponceau 2RLG** (2,5 %) [*By*]

N° 66. — **Bleu erganone B** [*B.*].

N° 67. — **Bordeaux rosanthrène solide BL** (5 %) [*I. C.*]

N° 68. — **Rouge rosanthène solide 7BL** (5 %) [*I. C.*]

N° 69. — **Bordeaux rosanthrène solide 2BL** (5 %) [*I. C.*]



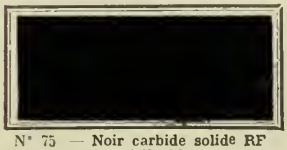
N° 70. — **Bleu pyrogène direct RL** (10 %) [*I. C.*]

N° 71. — **Vert à l'acide GG extra** (3 %) [*By*].

N° 72. — **Vert pyrogène G** (10 %) [*I. C.*]

N° 73. — **Noir carbide solide BF** (7 %) [*I. C.*]

N° 74. — **Indigo pyrogène BL** (10 %) [*I. C.*]



N° 75. — **Noir carbide solide RF** (7 %) [*I. C.*]

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année | N° 207. — Tome XVIII | 1er Mars 1914

GROS BLEU AVEC ENVERS CLAIR UNI

par M. E. BECHTEL

Depuis fort longtemps, les teinturiers et imprimeurs de l'article indigo ont l'habitude de teindre, pour certains genres, l'envers de la pièce plus clair que l'endroit. Au début, il est probable que cette façon de faire a eu pour but d'économiser la matière colorante, car l'indigo naturel employé alors, étant très cher si on compare son prix à celui de l'indigo artificiel employé maintenant, il y avait grand intérêt à faire cette économie. Par la suite, l'article, envers plus clair que l'endroit, a été réclamé car c'était pour l'acheteur la preuve qu'il avait à faire à de la teinture faite avec de l'indigo, c'est-à-dire à une teinture qui lui donnait d'excellentes garanties de solidité. D'autre part, l'indigo teint n'étant pas d'une très grande solidité au frottement, il en résulterait que le linge de corps était sali rapidement par des vêtements teints foncés des deux côtés. Avec un envers plus clair, contenant par conséquent beaucoup moins de matière colorante, cet inconvénient était presque évité. Ou le teinturier cherchait une économie, le consommateur a trouvé un avantage, chose assez rare dans notre industrie tinctoriale.

Suivant les plus anciens procédés de teinture en cuve dite champagne, l'envers de la pièce est plus clair que l'endroit, mais il est très inégal, il est ambré et plein de taches bleues plus ou moins foncées. Les procédés permettant d'obtenir un tel résultat sont suffisamment connus ; et je ne crois pas nécessaire d'en donner, ici, une description détaillée. Ils consistent, après certaines préparations préalables des pièces, à teindre celles-ci envers contre envers, évitant ainsi par ce contact que l'indigo réduit imprègne également les deux côtés.

Les pièces ainsi fabriquées semblent, à ceux qui n'ont pas l'habitude de l'article, être des pièces manquées. Ce n'est nullement le cas, car cet article est et restera un bon article d'exportation. Sa vente, il est vrai, a fortement diminué en Europe, et la clientèle a demandé si l'on ne pouvait pas obtenir cette même fabrication de bleu cuvé avec un envers clair mais uni, donnant ainsi à l'article un aspect plus agréable.

L'on est arrivé à ce résultat par différents procédés ; mais on les a employés pour arriver à un tout autre processus que celui dont il vient d'être question.

Les brevets de la maison Schaab, de Trèves, et de la maison Ribbert, de Hahenlimburg, n'avaient, à mon avis, pour but qu'une économie de main-d'œuvre et une fabrication plus rapide.

Ils tendaient principalement à donner à la réserve, une résistance suffisante pour supporter une teinture en cuve continue.

Le premier de ces brevets, celui de la maison Schaab, se base sur le plaquage des pièces, imprimées en réserve, avec une couleur renfermant du carbonate de potasse ou de la soude caustique à 15° Bé, épaissie avec un épaississant approprié, comme l'amidon grillé par exemple, et sur la teinture de ces pièces en cuve continue, acidant et lavant comme pour l'article réserve ordinaire, teint sur cadres. La réserve est ainsi rendue dure et suffisamment résistante pour supporter les pressions successives auxquelles elle est exposée pendant la teinture. Sur les parties non réservées, la soude caustique aura agi comme par mercerisation et aura donné, au coton, une force d'absorption plus grande pour la matière colorante. Cet endroit arrivera donc plus rapidement à la teinte foncée demandée tandis que l'envers restera plus clair et en même temps uni. Ce procédé n'est, en somme, que celui de M. Tagliani, de Milan, appliqué a l'article réserve au moyen du plaquage. Avec cette manière de fabriquer, la différence de teinte entre l'envers et l'endroit n'est pas toujours très intense,

et la consommation de l'indigo reste grande.

Dans le procédé RIBBERT on prépare le coton au glucose, imprime la réserve aux sels de plomb et de cuivre, plaque, sur cette réserve, une couleur d'indigo avec soude caustique, vaporise 17 à 20 secondes, avec une vapeur très humide et exempte d'air atmosphérique, puis teint en cuve continue. C'est le procédé SCHLIEPER et BAUM employé sur réserve. Grâce à la quantité d'indigo fixée par le vaporisage, on obtient un endroit plus foncé, comparé à l'envers qu'avec la méthode de la maison SCHAAB.

Comme je l'ai fait remarquer, ces procédés, tout en donnant un envers de pièce uni et plus clair que l'endroit, avaient principalement pour but de pouvoir teindre en cuve continue, et éviter ainsi la teinture longue et compliquée sur cadres. Ils réclament une grande surveillance, en fabrication et ne donnant pas des résultats très réguliers, je doute fort qu'ils soient employés régulièrement par les maisons qui les ont fait breveter. Je me suis trouvé dans la nécessité de faire une fabrication, analogue, et j'ai procédé de la manière suivante :

Les pièces, bien blanchies, ont été teintes en indigo clair à la cuve continue. L'intensité de la teinte de l'envers pouvait donc être établie exactement. L'on imprimait ensuite, à l'endroit, une couleur réserve rongeante plaquant ensuite, sur ce même endroit, une couleur bleue au violet moderne. Pour les dessins très fins, on obtenait de meilleurs résultats en plaquant d'abord la couleur bleue, et imprimant ensuite la couleur rongeante. Je me suis servi d'un rongeant au chlorate-prussiate qui a la propriété de ronger également l'indigo teint et le bleu plaqué.

Comme la clientèle qui demandait ce genre était habituée à recevoir l'article indigo pur, il a fallu se rapprocher le plus possible du ton indigo et de sa solidité.

J'ai employé la recette suivante qui peut être coupée suivant le fond que l'on a donné à la cuve continue :

3 kg épaississant.
1 » *Violet moderne pâte* (Durand Huguenin)
500 gr. *Bleu moderne CVI*
3 l. Eau
1 kg Acétate de chrome à 24° Bé
1500 gr. Tannin 1/1
1500 gr. Couleur à la Céruléine

Couleur à la Céruléine.

47 gr. *Céruléine* en poudre
2 gr. ½ Bisulfite de soude à 31°
250 cc. Eau
525 gr. Epaississant
60 gr. Acétate de chrome à 24°.

Cette couleur se fixe rapidement et se laisse réserver en bon blanc. L'on vaporise donc 7 à 8 minutes au petit vaporisage continu passe en un bain de bichromate et sel de soude, lave et savonne. Cette fabrication donne une marchandise très solide au savon et à la lumière, et qui a l'aspect d'avoir été teinte entièrement avec l'indigo, et qui a l'avantage d'être très solide au frottement. Le blanc n'a naturellement pas la plasticité de celui obtenu avec les réserves aux sels de plomb, mais il reste par contre très blanc aux apprêts, ce qui n'est malheureusement pas toujours le cas pour les blancs sur indigo.

Le contraste entre l'endroit et l'envers est excellent et l'envers est d'un uni parfait.

Dr EM. BECHTEL.

Crusinallo, Janvier 1914.

LAINE ARTIFICIELLE

par MM. C. VILLEDIEU, F. LEBERT et A. COUMBARY

La soie artificielle — dont le nom a été fortement critiqué comme pouvant donner lieu à une fausse interprétation sur la nature de la marchandise — n'a de commun avec la soie naturelle que son brillant ; la laine artificielle n'a de commun avec la laine naturelle que son apparence et ses propriétés qui d'après les inventeurs MM. C. VILLEDIEU, F. LEBERT et A. COUMBARY, seraient analogues.

L'intérêt de cette fibre nouvelle ou plutôt de cette fibre végétale traitée, est de se mélanger à la laine sans que l'on puisse la reconnaître.

Voici comment s'expriment les auteurs dans leur brevet 459.406 et addition 17.916.

Jusqu'à présent, dans les tissus formés d'un mélange de laine et de coton ou d'autres matières végétales on tissait la trame en laine et la chaîne en coton ou réciproquement, de sorte qu'à première vue, on reconnaissait la matière végétale. Avec la laine artificielle obtenue par l'application du procédé, on peut faire des tissus mélangés qui donnent à l'œil et au toucher toutes les apparences de la laine et cela, soit en l'employant pour la chaîne ou pour la trame, ou encore mélangée à de la laine naturelle. La laine artificielle obtenue par ce procédé pourra servir ainsi à tous les usages de la laine naturelle, comme par exemple pour faire des couvertures, des tissus à fils ou de la laine à matelas, etc.

La manière de traiter la fibre végétale pour lui donner les propriétés citées ci-dessus est la suivante :

La fibre végétale employée pourra être le jute, mais les essais ont montré qu'en employant le dhâ, chanvre du Sénégal, on obtient de bien meilleurs résultats.

Pour le traitement, on plonge la fibre dans une solution froide de soude caustique, de 15 à 35°

Baumé environ, additionnée de 2 % à 5 % environ de peroxyde de sodium et de 1 % environ d'huile V ou d'huile soluble.

La fibre devient alors transparente et se frise sous l'effet du retrait produit par la soude, tandis que le peroxyde la blanchit et lui donne la coloration de la laine naturelle, et que l'huile l'adoucit.

Après avoir baigné dans cette solution pendant un certain temps, variable avec la nature de la fibre employée, la fibre est passée dans une solution acide à 1° Baumé environ puis lavée. Ce dernier lavage n'est pas indispensable, car la soude neutralise l'acide mais est plutôt exécuté par mesure de précaution.

Ensuite la matière obtenue est séchée et subit une série de cardages qui finissent de lui donner l'aspect de la laine naturelle.

Dans leur addition les auteurs disent :

Au lieu de merceriser par la soude caustique et le peroxyde de sodium à 15 à 25° B, on peut aussi animaliser les fibres avec une solution de bioxyde de sodium (Na^2O^2) et une solution d'ammoniaque (NH^3) à parties égales titrant 2° B environ. La matière est animalisée par une incorporation d'azote au moyen de l'ammoniaque, puis blanchie et oxydée par du bioxyde de sodium (Na^2O^2) ; ensuite on acide et on lave.

D'une autre côté si on mélange de la laine naturelle et de la laine artificielle, il faut employer des couleurs spéciales que l'on détermine par les marques suivantes :

Noir EBS de Bayer à Flers (Nord) ;
Rouge BP de Saint-Denis ;
Bleu BJ de la Manufacture Lyonnaise ;
Jaune FF de la Manufacture Lyonnaise.

Ces couleurs sont solides et teignent la matière végétale et la matière animale d'une uniformité parfaite.

FABRICATION DE DERIVES STABLES DE NITROBENZENEDIAZONIUM EN VUE DE LA TEINTURE ET DE L'IMPRESSION DU COTON

par M. O.-N. WITT

Les sels de nitrobenzoldiazonium trouvent, comme on le sait, un grand emploi dans la teinture et l'impression du coton. Etant très instables, on doit les préparer immédiatement avant de s'en servir, en diazotant la paranitraniline en présence de glace. Malgré toutes les précautions, on ne peut les conserver en bon état que pendant quelques heures. La diazotation est un procédé qui exige un savoir-faire et une habileté que l'on ne trouve pas toujours chez les ouvriers, chargés d'un pareil travail, et la nécessité de se servir de glace peut causer des embarras et des frais, surtout en été et dans les pays tropicaux. Une autre difficulté de ce procédé est la nécessité de travailler en présence d'un fort excès d'acide, qui doit être neutralisé avant l'emploi du liquide. L'acétate de soude, dont on se sert à cet effet, augmente les frais et ne fait que remplacer l'acide minéral par l'acide acétique moins nuisible, sans permettre la préparation de solutions strictement neutres des sels du nitrobenzoldiazonium.

Pour toutes ces causes, on a cherché depuis longtemps à préparer des produits stables et autant que possible neutres, pouvant être employés à la préparation des bains de teinture et des couleurs d'impression par simple dissolution dans l'eau. Plusieurs préparations de ce genre que l'on a adoptées ont été reconnues comme étant instables et presque toutes ont une réaction acide. La nitrosamine, qui se conserve bien et qui a une réaction neutre, doit être transformée en dérivé diazonium par l'addition d'un acide, avant ou pendant son emploi.

Le nouveau procédé décrit ci-dessous a pour but la préparation d'un produit, qui est encore un vrai composé diazonium, tout en étant stable et de réaction neutre. Il a son point de départ dans les brevets allemands n°s 81.039 du 8 mars 1894, 92.237 du 11 décembre 1894 et 89.998 du 10 septembre 1895, tombés dans le domaine public et qui n'ont guère eu de succès du temps de leur validité. Le premier de ces brevets établit un principe qui est appliqué aux dérivés de la paranitraniline dans les deux autres. Les inventeurs, qui ont pris ces brevets, ont reconnu le fait que certains composés diazoïques et, entre autres, celui de la paranitraniline donnent des sels stables et peu solubles avec l'acide alpha-naphtaline-sulfonique. Le brevet n° 81.039 déclare que ce sont les sels normaux de cet acide, dont l'inventeur veut breveter la préparation, et il est dit, dans ce même brevet, que les dérivés correspondants de l'acide bêta-naphtalène-sulfonique ne peuvent pas être préparés, parce que « l'on ne peut pas les précipiter par le sel marin ».

L'auteur a préparé le bêta-naphtalène-sulfonate de nitrobenzoldiazonium par un procédé indépendant, et il s'est convaincu que ce sel, quoique à à l'état cristallisé un peu plus stable que quelques autres sels de la même base, est toujours encore explosif, assez soluble dans l'eau et très décomposable en solution aqueuse. Ce sel ne peut pas être séparé de ses solutions par addition des chlorures de sodium ou de potassium, parce que les bêta-naphtalène-sulfonates alcalins peu solubles, qui se forment par double décomposition dans un pareil

liquide, sont déposés à l'état cristallin, pendant que la base diazoïque reste dans la solution sous forme de chlorure.

L'auteur a encore trouvé qu'il était possible de préparer des dérivés stables et pas trop solubles, en se servant de l'acide bêta-naphtalène-sulfonique et que ces dérivés se déposent à l'état cristallisé dans les solutions acides, dans lesquelles ils ont été formés, sans qu'il soit nécessaire de les précipiter par l'addition de sels quelconques. Ces dérivés sont des sels doubles ayant une constitution représentée par la formule suivante du plus important de ces produits :

$$C^6H \begin{cases} NzO^2 \\ Nz = Nz.SO^3.C^{10}H^7 \end{cases} + Na.SO^3.C^{10}H^7 + H^2O.$$

Cette substance forme des aiguilles soyeuses d'une couleur jaune citron.

Elle se dissout facilement dans l'eau chaude, à 5 p. 100 environ dans l'eau froide, et ces solutions ont une réaction strictement neutre. La substance n'est pas explosive et, à l'état solide, elle peut être chauffée, pendant quelques minutes, à plus de 100° sans se décomposer. La solution aqueuse peut être chauffée jusqu'à 80°, ayant de montrer un dégagement d'azote. Il s'ensuit que cette substance possède toutes les propriétés que l'on a cherchées depuis longtemps dans une pareille substance, et qu'elle permet la préparation de bains de teinture et de couleurs d'impression concentrés et chauds, ce qui peut être utile dans certains cas.

Pour la préparation de ce nouveau produit, on se sert d'une solution du chlorure ou sulfate de nitrobenzènediazonium, préparée de la manière habituelle avec du nitrite de sodium, et on y ajoute une quantité d'acide bêta-naphtalène-sulfonique libre, équivalente à deux molécules. Par exemple, on peut dissoudre

13,8 kgs de paranitraniline dans
100,0 kgs d'acide sulfurique à 50 % ou une quantité équivalente d'acide chlorhydrique, diazoter avec
7,0 kgs de nitrite de sodium en solution aqueuse en refroidissant avec de la glace, filtrer et ajouter
45,0 kgs d'acide bêta-naphtalène-sulfonique libre,

$$(C^{10}H^7.SO^3H + H^2O)$$

Le liquide devient orangé-rouge et bientôt il s'en sépare les cristaux décrits, que l'on peut séparer du liquide par filtration, recristalliser au besoin dans l'eau chaude à 50° et transformer en produit commercial en séchant.

Au lieu d'ajouter l'acide bêta-naphtalène sulfonique au liquide diazoté, on peut aussi avantageusement le mélanger avec la solution acide de la paranitraniline et faire réagir le nitrite ensuite. Dans ce cas, le corps diazoïque est transformé en sel double, au fur et à mesure de sa formation. De quelque manière que l'on travaille, le sel double qui se forme prend le sodium dont il a besoin au nitrite ajouté. On doit éviter la présence d'autres sels minéraux dans le liquide, parce qu'ils pourraient empêcher, d'une manière partielle ou totale, la formation du sel double. En employant des nitrites autres que celui du sodium, on obtient des sels doubles des métaux contenus dans ces nitrites et dont la constitution et les propriétés sont tout à fait analogues au sel de sodium décrit. Les sels de potassium et d'ammonium, par exemple, forment de beaux cristaux jaune-citron, plus solubles que le sel de sodium.

Tous ces sels réagissent facilement avec le bêta-naphtol en formant le rouge de paranitraline bien connu. On peut préparer avec ces sels des bains de teinture et des couleurs d'impression très économiques, qui n'ont pas besoin d'une addition d'acides ou de neutralisants quelconques.

Ces bains et couleurs se conservent sans décomposition pendant des semaines, ce qui permet de les utiliser complètement. Ils sont aussi indifférents vis-à-vis du cuivre des rouleaux d'impression, qui attaque, comme on le sait, les couleurs diazoïques ordinaires, en donnant lieu à un dégagement d'azote gazeux.

NOUVELLES COULEURS ET FORMULES D'APPLICATION

Azo-orange au foulon 3 R
(*Chem. fab. Griesheim-Elektron*)
(*Ech. n°* 78)

On teint, avec ce colorant, sur bain faiblement acidulé de sulfate de sodium ; on épuise le bain, en ajoutant 2 à 3 % de sulfurique.

On traite ensuite, dans le même bain, si l'on veut, par le fluorure ou le bichromate de sodium.

On peut aussi teindre sur mordant de chrome.

La solidité au repassage, au décatissage au frottement, aux acides et à l'eau est très bonne, toutefois il faut éviter de laisser la marchandise humide sur le coton blanc. La teinture supporte un léger foulon ; elle est solide à la lumière et aux alcalis ; le coton reste blanc.

Azo rouge au foulon *B*
(*Chem. fab. Griesheim-Elektron*)
(*Ech. n°* 79)

Les propriétés de ce colorant sont très voisines de celles de l'*azo orangé au foulon* 3 R ; l'unisson est un peu moins bon ; la résistance au foulon est un peu supérieure — foulon de drap au lieu de foulon de flanelle. La solidité au soufre est également un peu meilleure.

Le cuivre bleuit légèrement la nuance, le nickel la bleuit à peine ; le fer la brunit, il en est de même d'ailleurs pour l'*azo-orange au foulon 3R*.

Les deux colorants conviennent à l'impression de la laine, et leurs teintures sont rongées par l'hyraldite.

BENZO BLEU LUMIÈRE FFG
(*Farbenfabriken v. F. Bayer*)
(*Ech. n*os 81 à 83)
Voir *Rev. gén. mat. color.*, février 1914, p. 42.

BLEU TÉTRANOL F
(*Wacker & Schmitt*)
(*Ech. n*os 76 *et* 77)
Voir *Rev. gén. mat. color.*, janvier 1914, p. 7.
L'échantillon n° 76 a été obtenu avec 10 % de bleu sur tissu non préparé ; l'échantillon n° 77 avec 12 % de bleu sur tissu préparé au β-naphtol.

BLEU TRIAZOL BXB, BXH, BXR
(*Chem. fab. Griesheim-Elektron*)
(*Ech. n*os 85 à 87)

Les nuances de ces colorants directs sont bleu rougeâtre d'une solidité moyenne aux divers agents physique et chimique et mauvaise au chlore. Les sels métalliques n'augmentent pas la solidité des teintures.

L'hyraldite ronge les bleus triazol en blanc pur.

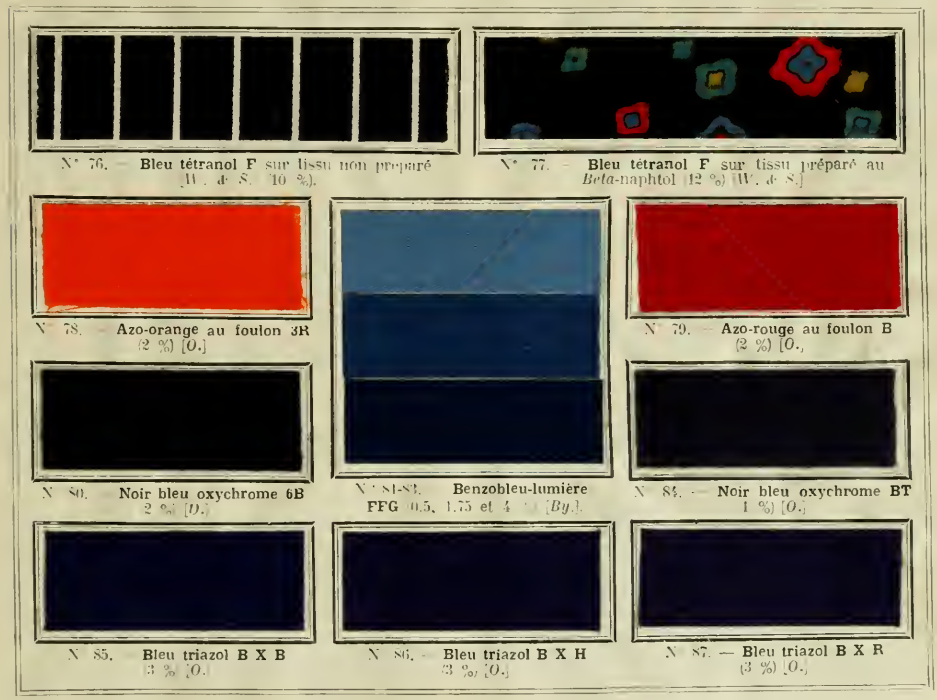
La teinture s'effectue en bain neutre de sulfate de sodium (40 %), ou de sel marin.

CATECHINE COLUMBIA G
Act. gesell. für. Anilin-fabrikation
(*Ech. n*° 12)

Sur la carte du mois de janvier au nom de cette couleur on a ajouté la lettre [*O.*], au lieu de [*A.*] qui aurait dû figurer.

NOIR BLEU OXY-CHROME 6B, BG ET BT
(*Chem. fab. Griesheim-Elektron*)
(*Ech. n*° 80 *et* 84)

Ces colorants fournissent des gris bleuâtres en nuances claires et des noir bleu en teinte foncée.



La marque 6*B* se teint soit en un seul bain en présence de bichromate, soit en traitement par le bichromate après teinture, soit enfin sur mordant de chrome.

La marque *BG* se teint de préférence avec traitement ultérieur, mais on peut aussi employer les deux autres procédés ; toutefois ces dernières teintures sont moins solides au potting et au foulon.

Quant à la marque *BT*, on peut teindre soit par chromage ultérieur, soit sur mordant de chrome. Pour les pièces on emploiera ce dernier procédé bien qu'il donne une nuance moins solide au potting et au foulon.

Les trois bleus fournissant des teintures ayant une très bonne résistance aux divers agents chi-

mique et physique. Toutefois au potting la teinture colore légèrement la laine blanche. Le décatissage verdit un peu le ton des *bleus 6B* et *BG* il n'altère pas le *bleu BT*.

Avec les trois colorants, les fils d'effet en coton ou en soie ne sont pas complètement réservés.

Le cuivre rougit la nuance des *bleus 6B*, et il rend plus violette celle des *bleus BG* et *BT* ; le fer brunit les teintures des trois bleus, le fer est sans influence.

SOCIETE INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DU COMITÉ DE CHIMIE

Séance du 3 décembre 1913

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. E. Nœlting, secrétaire adjoint, président ; H. Schmid, M. Battegay, J. Zubelen, Th. Stricker, Ch. Weiss, Léon Bloch, L. Zuber, Edm. Schmitz, Gust. Schœn, Fél. Binder, Alph. Wehrlin, F. Oswald ; total : 13 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Prix Amédée Schlumberger.* — Le comité de chimie appuie, à l'unanimité, la proposition de M. Martin Battegay d'allouer une partie (1000 M.) du legs de feu M. Amédée Schlumberger à M. Jaroslav Formanek, professeur de chimie à l'Université de Prague (Bohême). M. Formanek, en publiant ses tables sur l'analyse et la recherche spectroscopique des colorants organiques (1), a réalisé un travail gigantesque et rendu un grand service aux industries de la toile peinte et à celles qui s'y rattachent. En acceptant la proposition indiquée, la Société industrielle encouragerait et faciliterait la continuation d'une œuvre importante inachevée, dans laquelle le savant n'a eu en vue que l'intérêt général.

2. *Enlevages sur indigo cuvé au moyen des composés du brome.* Plis cachetés N°s 714 et 715, du 19 décembre 1892, et N° 1780, du 11 novembre 1907, de M. Freiberger. — Par suite de la trop grande étendue de ces plis, le comité avait demandé un résumé à l'auteur. Ce résumé, traduit en français par M. Binder, sera publiée au Bulletin.

3. *Impression directe de l'indigo sur tissu non préparé.* Pli cacheté N° 1395, du 25 mai 1903, de MM. Caberti, Barzaghi et Roggieri.— M. Schmid, chargé de l'examen de ce pli, présente le rapport suivant, dont les conclusions sont approuvées par le comité :

La priorité du procédé en question, qui consiste dans l'impression d'une couleur composée d'indigo artificiel, de carbonate de soude, de glycérine, d'hydrosulfite de zinc et d'eau de gomme, appartient aux chimistes de la manufacture Emile Zundel, à Moscou, qui l'ont décrit en détail dans leur pli cacheté N° 1345, du 7 octobre 1902, à côté d'autres applications du même hydrosulfite solide.

Les auteurs italiens n'ont donc résolu le problème de la suppression de la préparation du tissu, quoique indépendamment de la manufacture Zundel, qu'environ huit mois après cette dernière. Les chimistes italiens en sont restés là, tandis que les chimistes moscovites ont réalisé un progrès peu de temps après (15 décembre 1902) en remplaçant, pour la réduction de l'indigo, l'hydrosulfite zincique difficilement soluble, par l'hydrosulfite de soude formaldéhyde parfaitement soluble et jouissant encore aujourd'hui du même succès invariable.

Je propose, Messieurs, de déposer le pli N° 1395 aux archives et de publier le présent rapport dans le procès-verbal du comité de chimie.

4. *Phénylacétaldéhyde et dérivés ; nouvelle préparation.* Pli cacheté N° 1374, du 17 janvier 1903, de M. P. Jehl. — M. Nœlting, dans son rapport, demande la publication au Bulletin de ce pli, ainsi que de son rapport. — Adopté.

5. *Jaune de molybdène aux polyphénols.* Pli cacheté N° 1279, du 16 août 1901, de M. Pozzi-Escot. — M. F. Nœlting, dans son rapport, conclut au dépôt du pli aux archvies, ce pli ne renfermant que des échantillons se rapportant à un pli antérieur, déjà déposé aux archives. — Adopté.

6. *Noir au campêche par oxydation directe sur la fibre.* Pli cacheté N° 702, du 4 octobre 189., de M. A. Romann. — M. Zubelen, dans son rapport, conclut à l'impression au Bulletin du pli et de son rapport. — Adopté.

7. *Séchage des pièces imprimées.* Pli cacheté N° 726, du 22 mars 1893, de MM. Frères Kœchlin. — Dans son rapport, M. Bloch demande l'impression au Bulletin de ce pli, ainsi que du rapport. — Adopté.

8. *Perfectionnements aux procédés et appareils pour la liquéfaction de l'air et sa séparation en oxygène et azote.* Pli cacheté N° 1336, du 11 juillet 1902, de MM. René Lévy et A. Helbronner.

Remis à l'examen de M. Wild.

9. *Effets de crêpage sur tissus.* Pli cacheté N° 1337, du 12 juillet 1902, de M. Georges Grignard. — Ce pli étant du ressort du comité de mécanique, la remise à ce dernier est demandée.

10. *Legs Frauger.* — Le Conseil d'administra-

(1) *Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege*, von Jaroslav Formanek, unter Mitwirkung von Dr Eugen Grandmougin. Zweite vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Editeur, Julius Springer.

tion de la Société industrielle, en vue de la nomination d'une commission d'examen du legs de feu M. FRAUGER, demande deux membres de notre comité. Sont désignés à cet effet : MM. Scheurer et Nœlting.

11. *Conférence.* — M. Robert SCHMIDT, des Farbenfabriken BAYER & Cie, à Elberfeld, avait bien voulu accepter en son temps de faire une conférence à la Société industrielle, mais en avait été empêché jusqu'à présent. Le secrétaire annonce que M. SCHMIDT est prêt à faire sa conférence, à une date encore à déterminer ; le sujet en sera : « L'état actuel de la chimie de l'anthraquinone »

12. *Médaille d'honneur.* — Sur la proposition de quelques-uns de ses membres, le comité demande au Conseil d'administration la grande médaille d'honneur pour M. EMILE BRONNERT, en raison de ses travaux importants et des services qu'il a rendus à l'industrie de notre pays. Un rapport circonstancié sera rédigé par MM. NŒLTING et BINDER.

13. *Renouvellement du bureau.* — Les membres sortants sont réélus à l'unanimité :

MM. ALBERT SCHEURER, secrétaire,
EMILIO NŒLTING, secrétaire-adjoint,
FERD. OSWALD, secrétaire-adjoint.

La séance est levée à 6 heures ¾.

Séance du 7 janvier 1914

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert SCHEURER, secrétaire, E. NŒLTING, H. SCHMID, Ch. WEISS, M. BATTEGAY, L. ZUBER, Ed. SCHMITZ, A. WEHRLIN, F. BINDER, Ferd. OSWALD. Total 11 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Nécrologie.* — *Charles Lauth.* — Le secrétaire fait part au comité de la grande perte que viennent de faire la Société industrielle, la ville de Strasbourg, l'Alsace.

Charles Lauth appartenait à cette belle phalange de chimistes alsaciens qui eut un si grand renom dans la seconde moitié du XIXe siècle.

Elève de GERHARDT, il était le contemporain et l'ami de WURTZ, de SCHÜTZENBERGER, de FRIEDEL, de SCHEURER-KESTNER.

C'était un inventeur, et un inventeur heureux. A côté d'une puissance de travail peu commune, il possédait le génie de la création et, de plus, ce coup d'œil divinatoire qui estime a priori, avec sûreté, la valeur d'une découverte. De si grandes qualités se rencontrent rarement réunies dans le même homme.

Une courte biographie de notre compatriote a été lue à la dernière séance de la Société industrielle ; elle témoigne de l'activité surprenante d'un esprit en quête de progrès et fait ressortir la place importante qu'il a prise dans les branches les plus variées de la chimie industrielle.

Le comité de chimie est fier d'avoir compté cet illustre compatriote parmi ses membres et exprime à Mme LAUTH, ainsi qu'à toute sa famille, l'expression de ses plus douloureux regrets.

2. *Extrait de garance pour rouge*, créé par Paul SCHÜTZENBERGER et fabriqué jadis par la maison Meissonier, à Saint-Denis. Procédé de fabrication par M. BELL. — Le procédé de préparation de l'extrait de garance pour rouge, dû à Paul SCHÜZENBERGER, et livré au commerce de 1867 à 1893 par la maison MEISSONIER, était resté totalement inconnu. On sait la place considérable, occupée par ce produit dans l'impression des tissus de coton. Découvert presque en même temps que l'alizarine artificielle, il a défié victorieusement sa concurrence pendant de longues années et n'a dû sa disparition qu'à la cherté de son prix de revient.

Le secrétaire annonce que, grâce à M. Louis KUENEMANN, directeur de la fabrique MEISSONIER à Moscou, il a été mis en rapport avec le collaborateur de M. MEISSONIER, M. BELL, qui a bien voulu, grâce à l'autorisation de Mlle Jeanne MEISSONIER, rédiger une note très complète et très détaillé sur le sujet. Le procédé est des plus élégants, il consiste à extraire par la benzine les matières colorantes de la garancine, à les sécher, à les dissoudre dans l'acide sulfurique et à les reprécipiter par l'eau.

Lecture est donnée de cette note, dont le comité vote l'impression in extenso au Bulletin.

Le comité de chimie prie Mlle Jeanne Meissonier d'agréer l'hommage de sa reconnaissance et remercie vivement M. BELL de sa très importante communication.

3. *Impression de poudres métalliques au moyen de la bakélite seule.* Pli cacheté L. BAUMANN, G. TESMAR et S.-M. JONES, N° 2204, du 18 septembre 1912. Rapport de MM. M. BATTEGAY et F.-A.-M. NŒTING. — Les rapporteurs concluent à l'insertion du pli, suivi de leur rapport, au Bulletin. — Adopté.

4. *Réserve au soufre sous enlevages à la poudre de zinc, au chlorate-prussiate, au sel d'étain, colorée avec couleurs au tannin.* Pli cacheté A. LEHMANN, N° 1381, du 24 février 1913. — L'auteur, en général, donne la préférence au soufre précipité. Il l'additionne d'un sel d'antimoine pour réserver les enlevages au sel d'étain.

Remis à l'examen de M. Henri SCHMID.

5. *Brésilienne sa méthylation.* Pli cacheté KOSTANECKI et LAMPE, N° 1296, du 2 novembre 1901. Rapport F. NŒLTING. — Le rapporteur, M. NŒLTING, conclut au dépôt de ce pli aux archives, les auteurs en ayant publié le contenu au complet dans les *Berichte* de la Société chimique de Berlin. Tome 35, p. 1667 et suivantes, année 1902.

6. *Teinture des chaînes ourdies pour le tissage.* Pli cacheté Jean Delforge, N° 1373, du 17 janvier 1903. — M. Jean Delforge décrit un moyen de plier et d'emballer les chaînes ourdies dans un filet de façon à former un boyau se prêtant aux exigences de la teinture. Un autre procédé consiste à enrouler, après ligatures, les chaînes sur

elles-mêmes et à teindre par le système de la pompe foulante.

Remis à l'examen de M. Ivan WEBER.

7. *Traité de la couleur*, par Auguste ROSENSTIEHL. — D'accord avec M. Eugène JAQUET, c'est M. Maurice PRUD'HOMME que le comité prie de se charger d'un rapport sur le livre de M. ROSENSTIEHL.

8. Le comité demande l'échange du Bulletin avec celui de l'Institut géologique de Bucarest, qui est rédigé en roumain et en français.

La séance est levée à 7 heures.

SÉANCE DU 4 FÉVRIER 1914

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. ALBERT SCHEURER, secrétaire, E. NŒLTING ; H. SCHMID ; G. FREYSS ; CH. VAUCHER ; M. BATTEGAY ; L. BLOCH ; CH. WEISS ; F. WEBER ; LOUIS ZUBER ; ALPH. WEHRLIN ; GUST. SCHŒN ; FÉLIX BINDER ; ED. SCHMITZ ; FERD. OSWALD ; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Fixation des couleurs basiques sans vaporisage, au moyen d'une solution sodique de ferrocyanure de zinc, introduite dans la couleur d'impression.* Pli cacheté Paul DOSNE, N° 1305, du 4 décembre 1901. — On compose une couleur d'impression d'un mélange de colorants basiques et d'une solution sodique de ferrocyanure de zinc. On imprime et passe directement en acide.

Remis à l'examen de M. Henri SCHMID.

2. *Mordant à l'aluminate de baryum.* Pli cacheté L. GRENOT, N° 1365, du 27 décembre 1902. Rapport Martin BATTEGAY. — Le rapporteur, n'ayant pas trouvé d'antériorité, propose l'insertion au Bulletin du pli, de son rapport. — Adopté.

3. *Réserves au soufre, sous enlevages à la poudre de zinc, au chlorate prussiate, au sel d'étain, colorées avec couleur au tannin.* Pli cacheté A. LEHMANN, N° 1381, du 24 février 1903. Rapport Henri SCHMID. — Le rapporteur conclut à l'insertion au Bulletin du pli, suivi de son rapport. — Adopté.

4. *Blanchiment des tissus de coton. Emploi de l'acide borique.* Pli cacheté Robert WEISS, N° 1366, du 30 décembre 1902. Rapport Th. STRICKER. — Le rapporteur conclut à l'impression du pli au Bulletin, suivi de son rapport. Adopté.

5. *Demande d'échange au Bulletin par l'Association des Chimistes de l'industrie textile.* Cette association publie une chronique mensuelle et un Bulletin annuel. Le comité appuie cette demande, tout en protestant contre la quantité innombrable de périodiques dont le nombre va sans cesse en augmentant.

6. *Etude microscopique et chimique pour l'identification de fibres végétales, laine, poils, fourrures, soies naturelles et artificielles. Analyse quantitative des tissus et autres produits textiles*, par Alessandro SOLARO. — M. Félix WEBER attire l'attention du comité sur cet ouvrage, unique en son genre, et qui est appelé à rendre les plus grands services à toutes les branches de l'industrie textile. Cet ouvrage est un don de l'éditeur Ulrico HŒPLI, à Milan, et a fait l'objet d'une notice bibliographique dans notre Bulletin.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **LAINE (Le dosage de petites quantités de — dans les tissus de coton)**, par M. **P. HEERMANN** (*Chem. Zeit.*, t. 37, p. 1257, 1913).

La détermination de la proportion de laine que renferme un mélange laine et coton se fait ordinairement en dissolvant la laine dans une solution de soude caustique et en pesant le coton résiduel. Ce dosage de la laine par différence manque toute à fait de précision lorsque la proportion de laine est petite. Il est alors préférable de faire un dosage direct de la laine en se basant sur ce que le coton est soluble dans l'acide sulfurique froid d'une certaine concentration, alors que la laine est insoluble. Les expériences effectuées par l'auteur ont montré que l'acide qui convient le mieux à cette opération est un acide à 80 % de SO^4H^2. Cet acide dissout le coton en 2 à 3 heures. Après un contact de 6 heures avec cet acide la laine ne perd que 1,5 % de son poids et ne change pas d'aspect au microscope. Pour le dosage on opère de la façon suivante :

5 à 10 grammes de l'échantillon sont extraits, d'abord par l'éther, puis par l'alcool à 96 % ; on les laisse ensuite 6 heures en contact avec 10 à 20 fois leur poids d'acide sulfurique à 80 %, en agitant de temps à autre. Le coton se trouve ainsi complètement dissous. On dilue avec de l'eau froide, recueille la laine sur un tamis de cuivre, lave soigneusement d'abord à l'eau puis au moyen d'ammoniaque diluée, sèche et pèse. La dessiccation peut se faire à 105-110°, ou à al température ordinaire ; dans ce dernier cas la laine retient environ 17 % d'humidité ce qui est approximativement la teneur normale de la fibre séchée à l'air.

P. CARRÉ.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

c). Organiques

II (*c*). — **TRIPHÉNYLTHIOCARBINOL (Sur le —)**, par MM. **D. VORLAENDER** et **E. MITTAG** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 3450, 1913).

Le triphénylthiocarbinol s'obtient en traitant le triphénylchlorométhane par une solution alcoolique d'é-

thylate de soude chargée d'hydrogène sulfuré. Son acidité est aussi prononcée que celle du méthylmercaptan. Ses sels alcalins ne sont stables qu'en présence d'un excès d'alcali. Le groupe SH en est facilement séparé par l'action de l'acide sulfurique concentré et froid ou par ébullition avec un alcali. Ses dérivés méthylé, acétylé et benzoylé présentent les mêmes caractères et sont décomposés par le nitrate d'argent en solution alcoolique. Réduit par le sodium et l'alcool il est transformé en triphénylméthane ; traité par le chlore il régénère le triphénylchlorométhane. Lorsqu'on traite la solution alcaline de ce thiocarbinol par le chlorure de sulfuryle selon la méthode de Courant et Richter (*Berl. Ber.* t. 18, p. 3178, 1885) on obtient le disulfure de triphénylméthyle ; ce dernier est moins stable que le carbinol. P. CARRÉ.

II (*c*). — **THIOFLAVONES** (**Sur les —**), par M. **S. RUHEMANN** (*Berl. Ber.*, t. 46, p. 3384, 1913).

Les thioflavones peuvent s'obtenir au moyen du produit de condensation de l'éther phénylpropiolique avec un dérivé métallique de l'oxyde de thiophène ; ce produit de condensation est d'abord transformé en éther arylthiocinnamique par l'action d'un acide, l'éther est saponifié et l'acide qui en provient est décomposé par la chaleur en gaz carbonique et arylthiostyrol. Ce dernier est transformé quantitativement en thioflavone par l'action du pentachlorure de phosphore puis du chlorure d'aluminium. Les thioflavones se distinguent des flavones, qui se préparent d'une manière analogue, en ce qu'elles ne sont pas fluorescentes en solution sulfurique et par une plus grande résistance à l'action des alcalis.

P. CARRÉ.

c). *Organiques*

II *c*). — **CELLULOSE. ACETATE DE —. (Fabrication de l' —)** par la **SAFETY CELLULOID Cy.** (B. F. 458.263)

5 kilogrammes de sulfate anhydre de cuivre sont ajoutés à 1300 kilogrammes d'un mélange de 30 % en poids d'anhydride acétique et 70 % en poids d'acide acétique glacial (c'est-à-dire que la proportion du sel de cuivre peut être de 0,35 à 0,5 % du mélange d'anhydride acétique et d'acide acétique glacial); on dissout dans cette liqueur 200 kilogrammes de cellulose, la réaction se faisant, par exemple, dans un récipient en fer doublé de cuivre, et la température est maintenue à 70° C. Lorsque la réaction est complète, on ajoute au liquide visqueux 600 kilogrammes d'acide acétique concentré d'une force de 80 à 90 %; puis, la solution est versée dans des récipients en terre et on y fait passer un courant de chlore jusqu'à ce que l'acétate de cellulose soit devenu soluble dans l'éther acétique ou dans l'acétone ; lorsque ce résultat est atteint, l'acétate de cellulose contient de 50 à 55 % d'acide acétique ; il est bon de suivre les progrès de la réaction en observant la diminution correspondante de la rotation dans un polarimètre. C'est ainsi que, pendant l'élimination de l'acide acétique, la rotation tombe de

$(\alpha)_D = -21$ à $(\alpha)_D = -7$,

ce point étant normalement atteint lorsqu'il est passé dans la matière environ 4 kilogrammes de chlore. On ajoute alors lentement au liquide de l'eau ou du tétrachlorure de carbone de manière à obtenir un précipité floconneux. Dans certains cas, le sulfate anhydre de cuivre peut être remplacé par le chlorure ou l'azotate de cuivre. Ainsi, dans l'exemple donné plus haut, les 5 kilogrammes de sulfate anhydre de cuivre peuvent être remplacés par 6 kilogrammes de chlorure de cuivre ou par 6 kilogrammes d'azotate de cuivre ou encore 4 kilogrammes d'acétate de cuivre mélangés avec 3 kilogrammes d'azotate de cuivre. Ces produits, substitués au sulfate de cuivre, doivent être aussi exempts d'eau que possible.

III. — MATIERES COLORANTES

d) *Organiques artificiels*

III *d*). — **NOIR D'ANILINE** (**Sur la constitution du —**) par MM. **Arthur G. GREEN** et **Salomon WOLFF** (*Society of Dyers and Colourists*, 1913, p. 105).

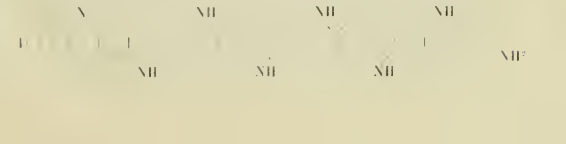
L'importance de noir d'aniline est considérable. Bien qu'il soit très connu de par sa préparation sur les fibres de coton, et qu'on l'emploie depuis un demi-siècle pour la teinture et l'impression, l'étude de sa composition chimique a été presque complètement abandonnée depuis les premiers travaux de NIETZKI et autres aux alentours de 1870, et n'a été reprise que depuis 6 ans à la fois à Leeds et à Zurich.

C'est un fait digne de remarque qu'il ne semble pas que le colorant ait été préparé en substance même avant ces derniers travaux. Les préparations des premiers chercheurs (NIETZKI, KAYSER, MULLER et autres), désignées sous le nom de noir d'aniline, n'étaient ni plus ni moins que de l'éméraldine ou de la nigraniline impure, et l'on peut en dire presque autant des préparations employées par WILLSTATTER et ses collaborateurs à leurs recherches, et appelées noir d'aniline tri et tétraquinonique » (Ber. 42 [1909], 2147, 4118 ; 43 [1910] 2976 ; 44 [1911] 2162.

QUEEN ET WOODHEAD et GREEN ET WOLFF, (Trans. of the chem. soc. 97 [1910] 2388 ; 101 [1912] 1117 ; Ber. 44 [1911] 2570], ont montré que ces derniers produits ne sont que des mélanges d'éméraldine ou nigraniline avec des quantités variables de produits de polymérisation ou de décomposition qui sont produits par l'action des acides minéraux employés à la purification. En fait aucun de ces produits ne présente l'allure caractéristique d'un noir d'aniline inverdissable, comme il est préparé sur la fibre, et qui est seul à pouvoir être appelé vraiment « noir d'aniline ».

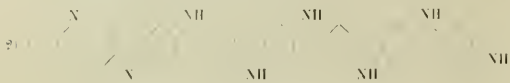
Au cours de nos précédentes recherches sur ce sujet nous avons montré que dans l'oxydation des sels d'aniline en solution acide, on obtient toujours en premier lieu de l'éméraldine ou de la nigraniline quand on emploie comme oxydants les chlorates ou les bichromates. Les produits que l'on peut obtenir à l'état pur, en contrôlant soigneusement les conditions de la réaction, sont identiques avec les composés depuis longtemps connus sur les fibres et appelés par les teinturiers «aged blacks ». Ils présentent deux stades quinoniques d'un même leucodérivé, que nous avons appelé leucoéméraldine, et dont dérivent deux autres composés colorés, un inférieur la Protoéméraldine, et un supérieur, la Pernigraniline. Ces corps peuvent être tous facilement transformés les uns dans les autres et les quatre combinaisons colorées peuvent être finalement réduites en leucoéméraldine.

Les formules suivantes expriment leurs relations : Leucoéméraldine :



base amorphe incolore. Presque insoluble dans tous les solvants. Point de fusion élevé.

Protoéméraldine (stage monoquinonique).



Base violette donnant des sels jaune brun.

L'Eméraldine : (stage diquinonique).

base violet bleu, donnant des sels verts ; soluble dans l'acide acétique à 80 % en donnant une couleur bleu pur.

La Pernigraniline (stage tétraquinonique).

base bleu foncé, donnant des sels bleus ; soluble dans l'acide acétique à 80 % en une couleur bleue pure.

La Pernigraniline (stage tétraquinonique).

base pourpre, donnant des sels de même couleur. Soluble dans l'acide acétique à 80 % avec une coloration violette. La base et le sel sont très instables.

On ne peut, à notre avis, appeler noir d'aniline aucun des produits précédemment nommés ; ils constituent des stages intermédiaires de sa préparation, analogues à l'indamine. Outre leur couleur, ils se distinguent du noir d'aniline par leur instabilité bien supérieure ; tandis qu'il donnent par réduction la leucoéméraldine incolore et faiblement stable, le noir d'aniline donne sur la fibre dans les mêmes conditions un leuco noir, qui est immédiatement réoxydé par l'air.

Green exposait déjà en 1909 cette idée, basée sur des recherches exécutées sur les fibres de coton qu'il fallait considérer le noir d'aniline comme un dérivé azonium, qui était à l'éméraldine comme l'est la safranine à l'indamine la plus simple, et qui doit sa formation, non pas seulement comme le pense Willstatter, à un processus d'oxydation, mais aussi à une condensation de la nigraniline avec une nouvelle quantité d'aniline. Cette idée s'appuyait sur les observations suivantes.

1) Comme le savent depuis longtemps les praticiens, la transformation de l'éméraldine en noir d'aniline inverdissable par oxydation (par exemple à l'acide chromique) ne peut être exécutée avec succès qu'en présence d'aniline libre.

2) Le noir d'aniline inverdissable sur la fibre est réduit par l'hydrosulfite en un leuco dérivé brun pâle, qui est rapidement réoxydé par l'air en noir original. Cette réaction rend vraisemblable la présence d'un groupe orthoquinonique d'après la règle de Green.

3) Le noir d'aniline sur fibre inverdissable n'est pas réduit par l'acide sulfureux en éméraldine ou protoéméraldine bien que dans les mêmes conditions la nigraniline soit immédiatement réduite.

4) Il se forme du noir d'aniline inverdissable, quand on condense l'éméraldine ou la nigraniline avec d'autres amines primaires que l'aniline, comme par exemple l'ortho-toluidine, para-toluidine, para-chloraniline, l'acide parasulfanilique, etc. On peut par exemple, employer la para-toluidine, qui ne donne pas d'éméraldine ou de « noir » par oxydation directe par suite du bloquage de la position para par le groupe méthylé pour transformer en noir d'aniline inverdissable l'éméraldine ou la nigraniline complètement formée.

5) D'autre part on n'obtient en remplaçant l'aniline par la diméthylaniline dans cette réaction aucun noir inverdissable.

Ces observations montrent clairement que le dernier stade de la formation du noir constitue une transformation d'un autre ordre que le précédent, et que le groupement amino libre de l'aniline y joue un rôle. Ces conclusions sont en plein accord avec ce fait que la condensation finale, exactement comme dans la formation de safranine, réclame une réaction presque neutre, tandis qu'elle est arrêtée par les acides forts, qui influencent favorablement au contraire les premiers produits de condensation.

Les recherches furent entreprises dans le but de préparer en substance du noir d'aniline pur et ses dérivés et d'élucider leur constitution.

Etant données les propriétés générales des substances de cette classe, leur poids moléculaire élevé, leur caractère colloïdal, leur insolubilité dans la majorité des solvants et l'absence de propriétés physiques bien définies, il a fallu étudier des méthodes de travail spéciales. Nous nous sommes particulièrement attaché à :

a) La détermination de l'augmentation de poids qui se produit quand la nigraniline est soumise à la condensation avec l'aniline et d'autres amines dans des conditions variées.

b) La détermination du poids de l'amine, qui peut être extraite par une quantité donnée de nigraniline à partir d'une solution de force connue, par titration du restant de cette amine avec une solution normale de nitrite.

c) L'analyse des produits finaux de la condensation de la nigraniline avec différentes amines et particulièrement la détermination du brome dans les produits de condensation de la nigraniline avec les méta et para bromanilines.

On pastille la nigraniline humide ; sous cette forme, elle réagit facilement avec les sels de la plupart des amines primaires en solution aqueuse neutre ou faiblement acide, la réaction se produisant même complètement à froid. En l'absence d'oxydant, il y a combinaison d'une molécule d'amine avec une molécule de nigraniline, la structure triquinonique originale se transformant en un stage inférieur d'oxydation, comme le prouve le passage immédiat du précipité à une nuance brune et le fait que le nouveau produit ne donne plus la réaction de l'indamine (voir plus loin). Il se produit en même temps une réaction auxiliaire, qui, sans importance pour l'aniline et ses homologues, devient principale pour des amines comme l'α-naphtylamine et la paraphénylédiamine, qui sont facilement oxydables. Cette réaction comporte l'oxydation simple de l'amine, dans laquelle la nigraniline ne fonctionne que comme oxydant, et est par suite réduite en éméraldine ou protoéméraldine.

Comme le montrent et l'augmentation de poids du précipité comme aussi la quantité d'amine absorbée dans la solution, la réaction se produit entièrement en quantité monomoléculaire, quand on emploie l'aniline l'*o*-toluidine, la *p*-toluidine, la *m*-bromaniline, la *p*-bromaniline ou la *p*-napthylamine.

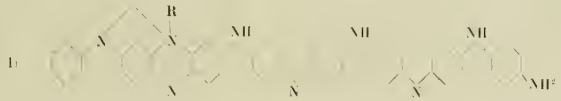
Avec la toluidine et le diaminodiphénylméthane les

résultats s'approchent des proportions moléculaires.

Il est probable que dans ces deux derniers cas l'oxydation extramoléculaire est plus forte, et qu'elle devient prépondérante quand on emploie l'α-naphtylamine ou la *p*-phénylène-diamine, la solution contenant alors des produits d'oxydation colorés de ces amines. Si dans les mêmes conditions, on remplace l'aniline par la mono ou diméthylamine, il ne se produit aucune réduction de la nigraniline, et le précipité n'augmente pas de poids.

Cette dernière observation s'accorde tout à fait avec l'allure déjà signalée sur la fibre, et montre que la présence d'un groupement amino libre est une condition de l'entrée en réaction de l'amine.

Les analyses des combinaisons, qui se produisent par les condensations signalées avec l'aniline, l'*o*-toluidine, la *p*-toluidine, la *m*-bromaniline, la *p*-bromaniline, et la *p*-naphtylamine, confirment cette hypothèse qu'il y a combinaison d'une molécule d'amine avec une molécule de nigraniline. Ces résultats s'accordent avec l'hypothèse que les produits étudiés doivent être considérés comme des combinaisons mono-arylazonium et représentées par la formule I générale.

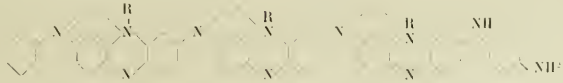


Ces combinaisons ont toutes des propriétés très analogues. Elles forment une poudre amorphe insoluble, ont à l'état de base libre, une coloration violet-noir, et comme sels une couleur brun foncé. Les bases pures se dissolvent, comme l'éméraldine et la nigraniline, facilement dans l'acide acétique à 80 % en solution brun intense. Elles se dissolvent dans la pyridine en violet foncé.

Par addition ménagée d'acide chromique à une solution d'acide acétique, la coloration brune de la solution passe au bleu foncé, la couleur primitive réapparaissant par chauffage ou addition d'acide sulfureux. Il apparait par suite que cette nouvelle série de combinaisons peut comporter, comme la série de l'éméraldine, différents degrés d'oxydation ; en traitant les premiers produits de condensation par l'eau oxygénée ammoniacale on forme des dérivés quinoniques supérieurs, présentant un aspect plus noir et se dissolvant en bleu dans l'acide acétique. La coloration des solutions acétique des stages bruns et bleus est beaucoup plus noire que les solutions correspondantes d'éméraldine ou nigraniline. Par réduction à l'hydrosulfite ou à la phénylhydrazine les colorants donnent des leucodérivés incolores, qui présentent une oxydabilité un peu supérieure à celle de la leuco-éméraldine.

Il est clair, que les produits de condensation monomoléculaires précédents ne constituent pas un noir d'aniline inverdissable, la variation de nuance subie à l'oxydation ou à la réduction par l'acide sulfureux étant trop forte. Il apparait comme vraisemblable qu'ils représentent un stage intermédiaire entre l'éméraldine et le véritable noir d'aniline, et que la combinaison avec l'aniline représente certains noirs d'aniline industriels, qui verdissent plus ou moins.

Nous nous sommes par suite efforcés d'introduire une plus grande quantité d'aniline dans la molécule, dans l'espoir d'arriver finalement au véritable noir d'aniline. Pour séparer sûrement le produit des produits d'oxydation de l'amine, nous avons employé la même méthode que nous avions déjà employée pour les produits de condensation monomoléculaires ; nous avons oxydé les produits de condensation jusqu'à un degré quinonique élevé (probablement le triquinonique), et traité alors de nouveau avec une solution froide du sel de l'amine, ce dont il résulte une nouvelle condensation. En répétant oxydation et condensation, on arrive finalement à un point, pour lequel il n'y a plus d'augmentation de poids, et où on peut considérer le produit obtenu comme produit final de condensation. Le nombre des restes aminés existant était déterminé d'une part par un dosage de brome, quand on employait de la *p*-bromaniline, et d'autre part, par une détermination exacte de l'augmentation de poids. Les résultats d'un grand nombre d'essais, dans lesquels on a fait réagir l'aniline, la *p*-toluidine et la *p*-bromaniline permettent de penser que le plus grand nombre de molécules d'amines qui puissent se combiner à la nigraniline est de trois. Le produit de condensation peut être par suite représenté comme un dérivé triarylazonium (II) :



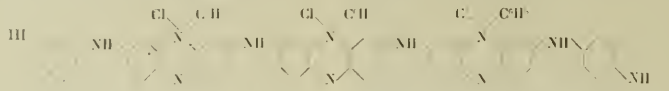
La base peut sans doute s'oxyder soit en la forme anhydre donnée, soit comme hydrate de mono, di ou triazonium. (La position des groupements quinoniques ou azoniums dans la chaine n'est pas encore nettement fixée bien que la symétrie et autres considérations plaident pour la formule donnée).

Ces idées sur les produits finaux de condensation sont aussi confirmées par l'analyse des combinaisons et l'analogie avec la réaction de la safranine. Quand on compare en outre la stabilité de ces produits aux oxydants et à la réduction par l'acide sulfureux avec les combinaisons de la série de l'éméraldine, ces nouveaux produits constituent évidemment une modification du type. L'oxydabilité des leucodérivés rend vraisemblable une structure *o*-quinonique, et s'accorde tout à fait avec la manière d'être des autres combinaisons leucophénylazonium.

Ces produits finaux de condensation sont tous des poudres noires, amorphes, insolubles. Les sels ont une coloration noir verdâtre, les bases libres étant violet-noir. Le produit de condensation avec l'aniline se dissout facilement dans l'acide acétique à 80 % quand il est absolument pur de sels ou d'acides minéraux, et donne une solution foncée bleu noir verdâtre qui est aussitôt précipitée par des traces d'acide chlorhydrique ou tout autre électrolyte. Il est de toute façon identique au noir d'aniline inverdissable tel qu'il est préparé sur la fibre. La comparaison a été faite avec un noir d'aniline inverdissable obtenu sur le coton et par le procédé au chlorate et séparé de la fibre. Les deux produits ont la même couleur et présentent les mêmes réaction dans l'acide acétique à 80 % ; les deux donnaient la même coloration violet-foncé dans la pyridine, et des leucodérivés bruns clairs, rapidement réoxydés en noir par l'air.

Nous pensons donc avoir établi que le noir d'aniline

inverdissable tel qu'on l'obtient d'après la méthode habituelle d'exposition et chromatage sur la fibre, est un sel (habituellement le chromate) de la triphénylazoniumoctophénazine, dont le chlorure peut être probablement représenté par la formule III :

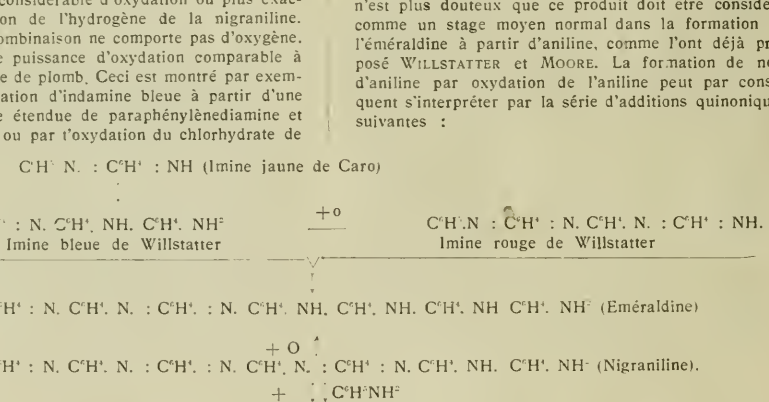


Les « noirs » non complètement terminés qui verdissent plus ou moins par traitement aux acides ou l'acide sulfureux, se constituent de combinaisons mono ou diphénylazonium et peut-être même dans certains cas de nigraniline. Il est intéressant que l'on ne puisse dissoudre sur la fibre l'éméraldine, la nigraniline et le noir d'aniline par l'acide acétique à 80 %, bien que ce soient toutes trois des substances facilement solubles dans les acides.

Il s'agit bien d'une combinaison déterminée entre le colorant et la fibre, car après séparation de la fibre les trois colorants deviennent solubles. On obtient la séparation par dissolution du coton dans l'acide sulfurique concentré et froid, et en versant alors cette solution dans l'eau. On obtient l'éméraldine et le noir d'aniline sous la forme de précipités volumineux que l'on filtre, lave soigneusement et que l'on transforme en bases par l'ammoniaque bouillante. Les produits ainsi obtenus donnent les mêmes réactions que les composés préparés en substance.

Un autre facteur de gros intérêt est l'observation de la puissance considérable d'oxydation ou plus exactement d'attraction de l'hydrogène de la nigraniline. Bien que cette combinaison ne comporte pas d'oxygène, elle possède une puissance d'oxydation comparable à celle du peroxyde de plomb. Ceci est montré par exemple par la formation d'indamine bleue à partir d'une solution aqueuse étendue de paraphénylènediamine et de sel d'aniline, ou par l'oxydation du chlorhydrate de tétraméthyldiaminodiphénylméthane en vert malachite, et par la formation de dérivés bleu quino-iminé à partir d'une solution acétique d'o-toluidine. Ces réactions s'expliquent facilement d'après les théories de Thiele sur les combinaisons non saturées, car la longue chaîne de liaisons voisines doubles qui existe dans la molécule de la nigraniline peut être à un état de haut potentiel quinonique. Nous avons souvent employé la réaction de l'indamine, car elle constituait un moyen très commode de fixer le degré d'oxydation des produits de la réaction pendant le processus de condensation avec les amines car les états quinoniques supérieurs donnent la coloration bleue.

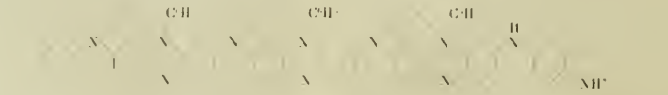
Un autre fait intéressant trouvé au cours de ce travail, est la formation accidentelle de l'imine bleue de Willstatter C^6H^4. HN. C^6H^4 .NH. C^6H^4. N : C^6H^4-NH dans la préparation d'éméraldine à partir d'aniline, quand la réaction était trop tôt entreprise, ou menée à trop basse température. Comme la formation de cette imine bleue a déjà été signalé par Green et Woodhead (Trans. of. the chem. soc. 1910, 97, 2392), il n'est plus douteux que ce produit doit être considéré comme un stage moyen normal dans la formation de l'éméraldine à partir d'aniline, comme l'ont déjà proposé Willstatter et Moore. La formation de noir d'aniline par oxydation de l'aniline peut par conséquent s'interpréter par la série d'additions quinoniques suivantes :



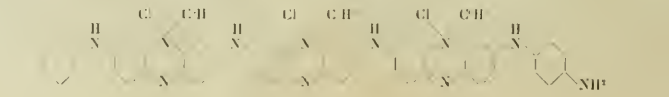
P. Huchet, *trad.*

III *d*). — **NOIRS D'ANILINE. (Constitution des — vieillis et au bichromate** par MM. **A.-G. GREEN et WILLIAM JONHSON.**

Dans une précédente communication (*Journ. Soc. Dyers et Cols*, 1913, 105), Green et Wolff exposent leurs recherches et celles de Green et Woodhead (Trans. Chem. Soc. 97, 1910 ; 2388 ; 101, 1912, 1117) qui les ont conduit à assigner à la base du noir d'Aniline (noir vieux ou au chlorate) la formule de constitution :



ou plutôt un hydrate de ceci ; le chlorhydrate ayant la formule :



Il reste encore dans les formules précédentes de nombreux points de détail à élucider, par exemple, la position des groupes quinoniques dans la molécule qui peut être placée de manière à faire de l'atome terminal d'azote un groupe amino ou imino. On n'a pas non plus établi encore si les trois résidus d'aniline entrent dans la molécule sous la forme de groupes anilidés ou phénylazonium, bien que des faits semblent soutenir la dernière conclusion. Enfin, nous manquons de preuves pour admettre que le noir est un composé triquinonique, c'est-à-dire que chaque groupement phénylazonium est à l'état oxydé.

Nous nous sommes proposés, dans les travaux qui vont suivre, d'élucider ces questions. Nous avons examiné la variété de noir d'aniline qui est connue sous le nom de « noir par simple bain » ou « noir au bichromate » afin d'établir si cette matière colorante est identique dans sa constitution avec le noir d'aniline produit par l'oxydation au chlorate, ou si elle en diffère et en quoi.

1) *Essai de condensation de la Nigraniline avec les amines secondaires*

Si le noir d'aniline est un dérivé anilide de la Nigraniline, on peut penser que cette dernière base réagit avec les amines secondaires dans les mêmes conditions qu'avec les amines primaires, et donne des produits analogues.

D'autre part, une pareille condensation serait impossible si le noir d'aniline est un dérivé phénylazonium comme on le représente dans la formule précédente. La pâte de Nigraniline fut traitée en conséquence à la fois par de la mono-éthylaniline et de la monoéthylorthotoluidine dans des conditions identiques avec celles déjà réalisées pour la condensation avec les amines primaires. Il ne se produisit que de façon très faible une réduction de la Nigraniline et une disparition de l'indamine. Le produit fut filtré, clarifié, et extrait plusieurs fois à l'alcool bouillant pour éliminer une matière colorante violette soluble. La base résiduelle après séchage à 120-130°, présentait une faible augmentation de poids, représentant dans le cas de la mono-éthylaniline environ un quart de la quantité théorique par l'addition d'une molécule d'amine et environ un vingtième de la quantité théorique dans le cas de la monoéthyl-toluidine.

Les expériences confirment donc la formule azonium, et montrent que la nigraniline ne se condense pas avec les amines secondaires. La seule réaction est une oxydation de ces dernières en colorants violets aux dépens de la nigraniline qui est faiblement réduite. Ces produits d'oxydation ne peuvent être éliminés complètement, d'où la faible augmentation de poids.

Les essais de condensation de la nitrosodiméthyl-aniline avec la nigraniline pour réaliser un dérivé triphénylazonium sans employer d'agents oxydants n'ont pas réussi ; il ne se produit aucune réaction.

II. — *Dosage de la quantité de quinone formée dans l'oxydation du noir d'aniline*

On a souvent opposé à une constitution azinique du noir d'aniline cette objection qu'une pareille structure ne s'accorde pas avec les rendements presque quantitatifs de quinone que l'on peut obtenir par oxydation du colorant avec l'acide chromique ou le peroxyde de plomb et l'acide sulfurique d'après NIETZKI (Ber. 1886, 19, 1467), SCHNITTER (Ber. 1887, 20, 2282) et WILLSTATTER et DOROGI (Ber. 1909, 42, 2167, 4135). Par exemple NIETZKI a obtenu un rendement de 72 % SCHNITTER plus de 81 % et WILLSTATTER et DOROGI, employant du peroxyde de plomb, jusqu'à 90 et 95 % de la quantité théorique, basée sur la conversion de toutes les chaînes benzéniques ou quinone. Ces arguments n'ont toutefois plus aucune valeur puisqu'on a établi que les produits sur lesquels ces différents auteurs ont travaillé ne sont pas en fait de vrais noirs d'aniline, mais des composés consistant principalement en émeraldine ou nigraniline, c'est-à-dire des composés à chaîne ouverte avec liaisons en para (Green et Woodhead Trans. Chem. Soc. 1910, 97, 2400), il devenait par conséquent intéressant d'établir le rendement en quinone obtenable à partir de vrai noir d'aniline et de noir s'il s'accorde avec celui que l'on peut attendre d'un composé de la constitution précédente. Si le noir d'aniline est un dérivé triphénylazonium de la nigraniline, la molécule doit contenir quatre chaînes mono-substituées, une di-substituée et six tri-substituées. En admettant que par l'oxydation les noyaux mono et di-substitués sont convertis en quinone, les chaînes tri-substituées devant être rompues complètement, une molécule de noir d'aniline doit former cinq molécules de quinone, c'est-à-dire 53 % de son poids.

L'agent oxydant le plus convenable trouvé, est le peroxyde de plomb précipité en suspension dans l'acide sulfurique dilué, comme l'indiquent WILLSTATTER et DOROGI. Le noir peut ainsi être employé à l'état de pâte fine. Nous avons adopté dans toutes nos recherches la méthode suivante ; — 0,2 gr. de noir d'aniline (sous la forme de pâte à 20 %) sont pesés dans un petit mortier et malaxés avec quelques cc. d'eau. La pâte est transférée dans une fiole conique étroite, et le mortier rincé avec 10 *cc.* d'acide sulfurique concentré et ensuite 30 *cc* d'eau environ. On ajoute au mélange refroidi 10 gr. de pâte de peroxyde de plomb (à 35 % environ de PbO^2), et après une courte agitation on bouche et laisse reposer à la température ordinaire pendant une heure. L'excès de peroxyde de plomb est alors détruit par addition par faibles portions d'acide oxalique en poudre jusqu'à ce que le précipité ait une couleur brun clair. Cette élimination du peroxyde est nécessaire pour permettre la filtration, et on a constaté qu'un excès d'acide oxalique n'a pas d'influence sur le dosage de la quinone. Le mélange est filtré dans le vide et on lave le précipité avec de faibles quantités d'eau jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de quinone. Le filtrat et les lavages sont complétés à 100 cc. ; 25 *cc.* de cette solution sont transférés dans une fiole étroite ; on y ajoute 2 *cc.* d'iodure de potassium (sol. à 30 %) ; on titre l'iode libéré à l'hyposulfite et l'amidon. La méthode était contrôlée par des titrages faits sur de la quinone pure avec et sans addition de peroxyde de plomb, et aussi par oxydation de paraphénylène diamine. On obtient les résultats suivants :

Quinone (non traitée).
Trouvé : — I, 99.93 ; II, 99.32 %

Quinone (traitée par le peroxyde de plomb) :
Trouvé : — I, 94.5 ; II, 94.4 ; III, 94.3 %.

p-phénylène diamine :
Trouvé : I, 95.5 ; II, 95.2 ; III, 95.4 %.

Il apparaît par conséquent que dans les conditions de l'expérience, 5 % de la quinone sont détruits par une oxydation superficielle, la perte étant la même dans le cas où l'on traite la p-phénylènediamine.

En appliquant cette méthode de dosage de la quinone au noir d'aniline préparé d'après GREEN et WOLFF, par condensation de l'aniline avec la nigraniline, on obtient les résultats suivants :

(1) *Jour. Soc. Dyers et Cols*, Déc, 1913, p. 338.

I. 0,1102 gr. de noir d'aniline demandent 10,2 cc. N 10 hyposulfite ; II. 0,1948 gr. de noir d'aniline demandent 16.4 cc. N 10 hyposulfite ; III. 0, 1857 gr. de noir d'aniline demandent 16.4 cc. N 10 hyposulfite.

Quinone trouvée : : I. 50.0 ; II. 45.5 ; III 47.7 %.

Si nous prenons le plus fort de ces nombres, et lui ajoutons 5 % pour tenir compte de la perte pour destruction de quinone, le résultat (52,5 %) est vraiment tout à fait proche de celui calculé théoriquement à partir d'une formule phénylazonium.

III. — *Basicité du Noir d'aniline et de ses produits intermédiaires*

Nous avons effectué une série d'expériences pour établir la relation des bases du noir d'aniline avec leur structure. Les expériences ont consisté à déterminer la quantité d'acide chlorhydrique retenue par chaque base en présence d'eau, a) quand l'acide est ajouté jusqu'à ce que le liquide réagisse exactement avec le papier au Congo, *b*) quand il y a un gros excès d'acide, suffisant à empêcher l'hydrolyse, nous avons opéré comme suit : 1 à 1,5 gr. de la base, sous la forme de pâte humide, sont pesés dans un mortier puis malaxés avec 25 *cc*. d'eau. Le mélange est titré directement avec l'acide chlorhydrique N 1 jusqu'à obtenir une tache bleue distincte sur le papier Congo. On lit et on ajoute alors un excès de 10 à 30 *cc* d'acide chlorhydrique N/1 et on complète le volume avec de l'eau à 100 *cc*. ou 250 *cc*. Après agitation, on filtre et une partie aliquote du filtrat est titrée avec de l'alcali normal en présence de méthyl-orange comme indicateur. La différence entre l'acide trouvé dans le filtrat et l'acide total employé donne la quantité d'acide combinée à la base. Nous donnons les résultats dans la table suivante :

	Pourcentage HCl pour titration directe	Pourcentage HCl dosage par excès	Pourcentage pour 1 mol. HCl	2 M	3 M
Leuco éméraldine	1.49 0.76	Pas faite	50	10.0	15.0
Eméraldine	10.86 10.51	16.34 15.86	5.02	10 05	15.08
Nigraniline	10.43 10 45	15.2 15.3	5.04	10. 8	15.12
Composé mono-phénylazonium	7.5 6.36 7.5	14.6 14.3 14.15	4.47	8.94	13.40
Noir d'aniline Noir au chlorate	7 0 7.21 7.67	10.6 10.9 11.6	3 61	7 23	10.84

Ces résultats prouvent qu'à l'exception de la leuco-éméraldine qui est pratiquement non-basique toutes ces bases se combinent avec deux molécules d'acide chlorhydrique par titration directe, et avec 3 par l'autre méthode. En d'autres termes, elles forment des di-chlorhydrates non hydrolysables et des tri-chlorhydrates qui sont stables en présence d'un excès d'acide chlorhydrique dilué, mais perdent par hydrolyse une molécule d'HCl. Les résultats sont incertains dans le seul cas du composé mono-phénylazonium, ce qui peut être attribué sans doute au fait que ce produit, tel qu'il est préparé par condensation de la nigraniline avec le chlorhydrate d'aniline, est dans un état d'oxydation en partie mono et en partie di-quinonique. La faible basicité de la leuco-éméraldine est encore confirmée par l'échec de tous les essais d'isolement d'un chlorhydrate. Quand par exemple la nigraniline est réduite en leuco-éméraldine par la phénylhydrazine ou l'hydrosulfites, et le produit traité par un excès d'acide chlorhydrique dilué, on constate que le précipité ne fournit pas après lavage à l'eau de chlorure par traitement à l'ammoniaque. Si par suite un chlorhydrate s'est formé, il est complètement hydrolysé par lavage. L'insolubilité de la leuco-éméraldine dans l'acide acétique à 80 % de l'acide formique à 60 %, qui contraste avec la solubilité rapide de toutes les bases quinoniques dans ces solvants, est sans doute attribuable de la même cause.

Les résultats précédents fournissent aussi une confirmation du poids moléculaire assigné au noir d'aniline et à ses produits intermédiaires.

IV. — *Diazotation du noir d'aniline*

Nous avons pensé que nous pourrions tirer quelques conclusions relatives à la position des groupes quinoniques et azonium dans la molécule du noir d'aniline en voyant s'il contient un groupement amino-diazotable. En outre, la mise en évidence de la présence d'un pareil groupe prouverait que la chaîne de l'éméraldine est une chaîne ouverte. Nous avons opéré ainsi : Environ 1 gr. de noir d'aniline (sous la forme de pâte humide) est mélangé avec 30 *cc* d'eau et 3 *cc*. d'acide chlorhydrique dans un flacon bouché. Le mélange est alors titré en la versant dans une solution de nitrite de soude N 1 et en agitant, jusqu'à ce que, après 5 minutes de repos, la réaction au papier iodo-amidonné indique un excès d'acide nitreux.

Na NO^2 trouvé 1 7.44 ; II/6.55 %.

Na NO^2 théorique pour un groupe amino : 6.84 %.

Le produit était un précipité noir foncé, qui se comportait comme un composé diazoïque, faisant effervescence par addition d'ammoniaque ou de soude caustique diluée.

Il en résulte que, bien qu'il ne faille pas négliger la possibilité pour l'acide nitreux d'agir comme un agent oxydant, ces expériences apportent une confirmation de cette idée que le noir d'aniline contient un groupement aminé diazotable comme dans la formule généralement donnée.

V. — *Constitution du Noir au « bain seul » ou au « bichromate »*

Le noir qui est fixé sur la fibre de coton par immersion dans une solution contenant du chlorhydrate d'aniline ou du sulfate et de bichromate de potasse ou de soude, et par une légère élévation de la température, présente certaines différences techniques d'avec le noir « vieux » produit par oxydation sur la fibre par un chlorate en présence d'un catalyseur métallique. Il est d'aspect plus brun et est moins résistant, mais à moins de tendance à « verdir ». Quelques techniciens ont par suite considéré ce noir comme chimiquement distinct et NOELTING et BRANDT qui semblent avoir été les seuls à l'analyser, croient qu'ils contient de l'oxygène. Comparer « *Le Noir d'Aniline* » NŒLTING, LEHNE et PIEQUET, Ed., 1908, p. 53). Ce qu'on a appelé « Le Noir au bichromate », examiné par WILLSTATTER et DOROGI (loc. cit) était obtenu par oxydation de l'aniline avec l'acide chromique en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, conditions dans lesquelles se produisent l'éméraldine et la nigraniline, mais non pas le noir d'aniline tout entier. (Voir GREEN et WOLLF ; 1911, 44, 2579 ; GREEN et WOODHEAD, TRANS. 1912, 101, 1119). Les conditions employées dans la pratique sont entièrement différentes ; l'acide est amené de façon que le bain étant fortement acide au commencement de l'opération, devient graduellement neutre (par formation de sels de soude et de chrome)

après que la réaction a dépassé un certain point. Dans des circonstances, l'émeraldine ou la nigraniline qui sont formés au commencement de l'opération subissent des condensations subséquentes avec l'aniline lorsque le bain perd son acidité. Ceci est rendu évident par la changement lent de la couleur vert foncé en noir au cours de la réaction. En présence d'un excès d'acide, cette condensation subséquente est arrêtée, et par suite les conclusions de WILLSTATTER et DOROGI relatives à la constitution du noir d'aniline sont absolument invalidées. Il est nécessaire de bien établir que le nom de « Noir d'aniline » ne peut être donné exactement à aucun des produits étudiés par WILLSTATTER et ses élèves ; qui sont tous des composés plus ou moins impurs des séries de l'émeraldine ou de la nigraniline, et entièrement différents des produits employés en teinture et impression.

Nous avons donnés à l'examen diverses préparations de noir d'aniline au bichromate, obtenus d'après les méthodes suivantes :

	I	II	III	IV	V
Aniline	8 gr.	8 gr	9,3 gr	8 gr.	6 gr.
HCl concentré à 31 %	21 cc	2 cc	30 cc	9 cc	8 cc
Acide sulfurique concentré	—	—	—	2 gr.	10 gr.
Bichromate de K ou Na	12 gr.	16 gr.	14 gr.	12,6 gr.	12 gr.
Eau.	400 cc	400 cc	2000 cc	1400 cc	1400 cc

I et II, méthodes de teinture du laboratoire de LEEDS T ; KNECHT, RAWSON et LŒWENTHAL's, « Manuel de Teinture », 1re édition, p. 649. — IV et V BELTZER, « Le Noir d'Aniline », NŒLTING, LEHNE et PIEQUET, 1908, p. 218.

La méthode opératoire était la même dans tous les cas, tant la même que dans le procédé de teinture, mais en omettant le coton. Le bichromate préalablement dissous dans l'eau était ajouté à la solution froide de l'aniline et l'acide. Le mélange, laissé une heure à froid, était rapidement chauffé à 70°, température alors maintenue une demi-heure. Dans toutes ces recettes, le mélange fortement acide au début pour le papier long, devenait neutre, soit après le repos à froid (I et II), soit après chauffage à 70° (III, IV, V). L'acide chronique disparait lentement au chauffage. Le noir dense précipité est séparé au Büchner, lavé à l'eau chaude, puis avec l'alcool bouillant, pour éliminer la mauvéine et les autres produits secondaires. Il est alors basifié par ébullition avec l'ammoniaque, et lavé.

Les noirs d'aniline ainsi obtenus par les diverses recettes présentent en général les mêmes propriétés et diffèrent seulement par leur teneur en impuretés. Les principales sont l'hydrate de chrome et les matières colorantes rouge violet solubles dans l'acide chlorhydrique alcoolique. Ces dernières se forment en plus grandes quantités et diffèrent seulement par leur teneur en impuretés. Les principales sont l'hydrate de chrome et les matières colorantes rouge violet solubles dans l'acide chlorhydrique alcoolique. Ces dernières se forment en plus grande quantité quand le mélange est insuffisamment acide (comme en II) ; une trop forte acidité (V) donne d'autre part plus de quinone. Les meilleurs résultats sont obtenus par la recette I, qui a été adoptée pour la plupart des expériences.

Dans la purification ultérieure du noir, l'élimination de la grande quantité d'hydrate de chrome a présenté de grosses difficultés. La méthode suivante a été adoptée finalement, après de nombreux essais : Le noir brut obtenu à partir de 24 grammes d'aniline était mélangé avec 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et chauffé à 40° pendant un quart d'heure à 60-70°. Après séparation et lavage, ce précipité était traité à nouveau avec 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré, chauffé à 80° pendant une demi-heure séparé, lavé à l'eau, et bouilli alors, avec 500 cc. d'alcool pendant une demi-heure, filtré au vide, et lavé régulièrement à l'alcool jusqu'à ce que le filtrat ne fut plus que violet pâle. Le chlorhydrate était alors basifié par ébullition avec l'ammoniaque, séparé et lavé jusqu'à disparition du chlorure. La base est alors mêlée pour éliminer le chrome restant avec 700 cc. d'acide formique à 90 % (sans fer, chlorures ni sulfates), et chauffée à 50° jusqu'à obtention d'une solution limpide vert foncé. Le chauffage ne doit pas être maintenu trop longtemps sans quoi la solution deviendrait bleue par réduction à un stage quinonique inférieur moins soluble.

La solution d'acide formique est diluée avec 700 cc. d'eau, et le chlorhydrate du noir est précipité par addition de 10 grs de sel. Le précipité est séparé, basifié à l'ammoniaque bouillante, et soigneusement lavé à l'eau.

La base du noir au bichromate purifié ainsi obtenue est un précipité violet noir, qui se dissout dans l'acide formique à 90 % et dans l'acide acétique à 80 % avec une coloration noire verdâtre. Elle est beaucoup moins soluble dans l'acide acétique que la base du noir d'aniline ordinaire (au chlorate), et la présence de faibles traces d'impuretés, comme de l'hydrate de chrome, suffit à la rendre insoluble.

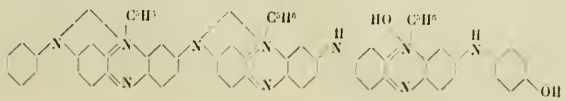
La base du noir d'aniline au bichromate diffère aussi en ceci que sa solution vert clair à vert noir dans l'acide formique à 90 % devient bleu d'indigo par chauffage de 10 minutes à 100°, réaction qui ne se produit pas avec la base au chlorate. Le noir au bichromate présente aussi une plus grande affinité pour les hydrates métalliques, qu'il absorbe avec rapidité de leurs solutions. Pour tous les autres points, les deux produits sont remarquablement analogues.

L'analyse de la base du noir au bichromate a donné les résultats suivants :

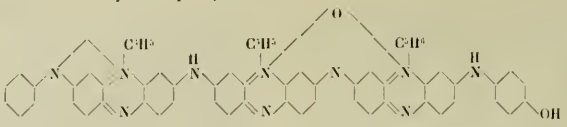
	Trouvé moyenne	Théorie pour $C_{66}H_{44}N_{10}O$	Théorie pour $C_{66}H_{40}N_{10}O_2$
Carbone	78,31	79,84	78,41
Hydrogène	4,39	4,43	4,54
Azote	13,85	14,11	13,86

On a corrigé les nombres pour tenir compte des faibles traces de cendres et de chlore.

Les résultats analytiques permettent de conclure que le noir au bichromate est semblable au noir d'aniline au chlorate ordinaire, le groupement amino terminal étant remplacé par un hydroxyle. Comme on l'a trouvé pour le noir au chlorate, la base (séchée à 140°) est monohydratée. On peut donc l'écrire comme un hydrate le phényl d'azonium :



ou plus probablement comme un oxyde de phénylazonium.



Basicité du noir au bichromate. — Nous avons déterminé la quantité d'acide chlorhydrique retenue par la base, de la manière déjà indiquée ; les résultats ont été les suivants :

Pourcentage HCl retenu par titration directe	Pourcentage d'HCl retenu par excès d'acide	Pourcentage théorique pour		
		1 mol HCl	2 mol HCl	3 mol HCl
i 7.07 ii 7.39 iii 7.30	i 7.78 ii 7.30 iii 7.90	3.61	7.23	10.84

Il semble ainsi que le noir au bichromate diffère de toutes les autres bases quinoniques de la série en présentant une capacité maxima de combinaison de 2 molécules d'HCl au lieu de 3 ; son dichlorhydrate, comme les dichlorhydrates des autres bases, n'étant pas hydrolysé par l'eau. Ceci s'explique en admettant que les deux molécules non hydrolysables de l'acide chlorhydrique sont attachées dans tous ces composés à l'azote quinonique, la troisième molécule, hydrolysable, étant attachée au groupe amino, qui n'existe pas dans le noir au bichromate.

La présence d'un groupement OH dans ce noir explique aussi la difficulté expérimentale d'éliminer le chrome à la purification et la plus faible solubilité de la base dans l'acide acétique.

Rendement en quinone à partir de noir au bichromate. — Si le noir d'aniline a bien la constitution à lui précédemment assignée, cinq des onze noyaux benzéniques doivent être oxydables en quinone. Le noir doit donc fournir 53,5 % de son poids de quinone. Les déterminations de la quinone produite par oxydation au peroxyde de plomb et l'acide sulfurique, exécutées comme il a déjà été indiqué, ont donné les résultats suivants :

I. — 0.1380 g.	de base demandent	10.20 cc. N/10	hyposulfite
II. — 0.2000 g.	—	14.0 cc.	—
III. — 0.2793 g.	—	19.4 cc.	—
IV. — 0.2036 g.	—	13,6 cc.	—

Quinone trouvée : I, 40,0 ; II, 37,8 ; III, 37,8 ; IV, 35,8 g.

Si l'on ajoute 5 % pour tenir compte de la perte par destruction, le rendement, bien que nettement inférieur au théorique, s'accorde cependant suffisamment avec la constitution assignée.

Le nombre des groupements quinoniques dans les noirs d'aniline au chlorate et bichromate reste encore en question. On en admet trois pour le moment dans la formule donnée, mais le pouvoir de combinaison avec les acides de ces bases s'accorderait plutôt avec une constitution diquinonique. En tout cas, il apparaît, d'après les changements de couleur qui se produisent par oxydation et réduction, que de nombreux stages quinoniques sont possibles.

P. HUCHET.

IV. — FIBRES TEXTILES

a). Généralités

IV (*a*). — **LAINE (L'absorption des acides par la —)**, par MM. **M. FORT** et **L. L. LLOYD** (*Journ. of. Soc. Dyers and Col.*, t. **30**, p. 5, 1914).

Les auteurs ont étudié l'absorption par la laine des acides chlorhydrique, sulfurique, oxalique, acétique et formique, à diverses concentrations. Les proportions d'acides formique et acétique absorbées augmentent beaucoup moins rapidement avec la concentration que pour les autres acides. Pour des concentrations inférieures à 4 ou 5 % la quantité d'acide absorbée augmente dans l'ordre des acides formique, acétique, chlorhydrique, oxalique et sulfurique ; pour des concentrations plus élevées l'absorption augmente dans l'ordre des acides acétique, formique, chlorhydrique, sulfurique et oxalique. Pour tous ces acides, sauf pour l'acide oxalique, la proportion d'acide absorbé n'augmente plus sensiblement pour les teneurs supérieures à 10 ou 11 % des solutions.

La détermination des quantités d'acide retenues par la fibre d'une manière permanente, c'est-à-dire après lavage à l'eau chaude, paraît indiquer l'existence de combinaisons équimoléculaires de ces acides avec la laine. Ces combinaisons auraient donc pour composition L. SO^4H^2 L. HCl, L. $C^2O^4H^2$, L. CO^2H^2 et L. $C^2H^4O^2$, L désignant le produit basique de la laine. Les quantités d'acide retenues après lavage à l'eau froide correspondent aux compositions : L. $2SO^4H^2$ L. 4HCl, L. $C^2H^4O^2$, L $2CH^2O^2$, et L. $3C^2O^4H^2$, ces sels étant dissociés par l'eau chaude pour donner les précédents

P. CARRÉ.

b). Naturelles

IV (*b*). — **CELLULOSE (Le procédé de Kœnig pour la fabrication de la —)**, par M. **A. FROHBERG** (*Wochenbl. Papierfab.*, t. **44**, p. 4432, 1913).

L'auteur compare les fabrications de la cellulose par le procédé à l'acide sulfurique de Kœnig et par le procédé au sulfite. La quantité de sucre produite à côté de la cellulose est de 10 à 17 % par le procédé à l'acide sulfurique tandis qu'elle n'est que de 7 % par le procédé au sulfite. Le rendement en cellulose sera donc plus faible dans le premier cas, et, de plus la cellulose obtenue pourra renfermer une plus grande proportion d'hydro-cellulose. La consommation de vapeur est 4 fois plus grande que lors de la digestion de la cellulose au sulfite. Le temps exigé par le premier traitement est au total de 27 heures alors qu'il suffit de 14 à 20 heures par le traitement au sulfite. La dépense nécessitée par le traitement d'une tonne de cellulose brute dans le cas du procédé Kœnig, est d'environ 300 francs desquels on doit déduire 90 francs représentant la valeur des produits secondaires (résine, tannin et matières alimentaires), tandis que la dépense correspondante du procédé au sulfite est de 127 fr. 50. Le procédé Kœnig n'offre donc que des désavantages sur le procédé au sulfite

P. CARRÉ.

c). Artificielles

IV (*c*). — **VISCOSE (Fabrication de la —)** (*Pulp and Paper Mag., Chem. Trade Journ.*, Déc. 1913).

La pulpe utilisée pour la fabrication de la viscose doit être aussi pure que possible, ne laisser que peu

de cendres et renfermer aussi peu que possible de constituants solubles dans la soude. Le blanchiment doit en être bien surveillé car une pulpe trop blanchie renferme trop d'oxycellulose, et une pulpe insuffisamment blanchie ne peut être utilisée. Les matières premières sont d'abord découpées en morceaux d'une grosseur appropriée, légèrement séchées, pesées et introduites dans de grands baquets de fer avec de la lessive de soude, on laisse en contact de 20 minutes à 6 heures selon la nature de la pulpe. L'excès de soude est éliminé au moyen de la presse hydraulique ou mieux par centrifugation ; après quoi le poids de la pulpe doit être au plus égal à 3 fois son poids primitif. La masse est ensuite divisée au moyen d'appareils spéciaux, et abandonnée un certain temps à elle-même, en ayant soin que sa température ne dépasse pas une certaine limite, que la substance reste humide, et qu'il ne se produise pas une carbonatation trop forte. Pour transformer la cellulose alcaline en xanthate on l'introduit dans un tambour rotatif avec 30 à 33 % de sulfure de carbone. L'opération est arrêtée lorsque le produit a pris une teinte jaune clair, qu'il s'est produit une élévation déterminée de température, et que le mélange est devenu visqueux. Le xanthate terminé est dissous dans l'eau de condensation ou dans l'eau distillée contenant un peu de lessive de soude ; une grande proportion de cette dernière diminue la viscosité. Les principaux agents de précipitation sont le bisulfate de soude, le sulfate d'ammonium additionné de glucose et l'hyposulfite.

P. CARRÉ.

V. — BLANCHIMENT

a). Théorie et généralités

V (*a*). —**BLANCHIMENT (Recherches sur le — par les solutions d'hypochlorite)**, par M. **S. H. HIGGINS** (*Chem. Soc. Proc.*, t. **29**, p. 302, 1913).

Les solutions d'hypochlorite auxquelles on a ajouté un excès d'acide borique possèdent des propriétés décolorantes très énergiques, par suite de la mise en liberté de l'acide hypochloreux par l'acide borique. L'addition d'un excès d'acide chlorhydrique produit du chlore libre, et donne une solution dont les propriétés décolorantes sont très faibles ; cependant, lorsqu'on ajoute du carbonate de chaux à cette dernière solution, l'acide hypochloreux est régénéré, et les propriétés décolorantes se retrouvent.

L'addition d'oxydes hydratés aux solutions d'hypochlorite s'oppose à l'hydrolyse de l'hypochlorite et retarde le blanchiment, tandis que l'addition de petites quantités d'acide favorise l'hydrolyse et accélère le blanchiment. Les liqueurs conservent un faible pouvoir décolorant, même en présence d'un grand excès d'hydrates métalliques, sans doute parce qu'il reste toujours dans la solution une petite quantité d'acide hypochloreux libre malgré la présence de l'hydrate qui s'oppose à sa mise en liberté.

Toutes les expériences de l'auteur le conduisent à admettre que les solutions d'hypochlorite doivent leurs propriétés décolorantes uniquement à la présence d'acide hypochloreux libre. Parfois il se produit une réaction secondaire entre l'hypochlorite et un chlorure neutre, avec formation de chlore naissant doué de propriétés décolorantes énergiques. Les chlorures proviennent de la réduction des hypochlorites pendant le blanchiment ; leur action stimulante sur le blanchiment par mise en liberté de chlorure est du reste négligeable

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

a). Théorie et généralités

VII (*a*). — **TEINTURE (Théorie de la —)**, par M. **P. SISLEY.**

Les diverses théories de la teinture peuvent actuellement se rattacher à deux groupes principaux : celui de la théorie mécanique et celui de la théorie chimique. La théorie mécanique admet que la teinture est une simple absorption de la matière colorante par la fibre ; d'après la théorie chimique il se produirait une combinaison de la matière colorante avec la fibre.

La théorie mécanique invoquait l'analogie qui existe entre la teinture et l'absorption des matières colorantes par le noir animal. Cet argument doit être abandonné car Müller a montré que le carbone pur n'absorbe pas sensiblement les matières colorantes et que l'action décolorante du noir animal dépend de sa teneur en azote.

Les partisans de la théorie chimique pensent que les fibres (spécialement la laine et la soie) renferment des groupements (par exemple OH, NH^2) qui peuvent être salifiés par les groupements acide ou basique du colorant. Mais on sait, par les expériences de Knecht, Hallet et Sisley, que beaucoup de matières colorantes acides pures ne possèdent sensiblement pas plus d'affinité pour la fibre que leurs sels alcalins, et que l'on doit ajouter au bain de teinture un acide minéral. La théorie chimique est encore plus difficile à soutenir lorsqu'on considère la teinture de la cellulose et de l'oxy-cellulose par les colorants substantifs et basiques.

En 1890, M. Witt, émit l'idée que la teinture doit être envisagée comme une solution solide du colorant dans la fibre. Cette façon de voir est en accord avec le fait que la couleur de la teinture est ordinairement de même teinte que la solution du colorant et non pas de la teinte du colorant solide ; de plus, les couleurs non fluorescences à l'état solide, montrent sur la fibre le même dichroïsme qu'en solution. Le partage de la matière colorante entre la solution et la fibre satisfait même à la loi Berthelot sur le partage d'une substance entre deux solvants non miscibles ; c'est ainsi que l'on constate une analogie parfaite entre l'extraction de l'acide picrique de ses solutions aqueuses par la soie et par les solvants organiques comme le benzène et l'alcool amylique ; dans chacun des cas l'addition d'un acide minéral facilite l'extraction de l'acide picrique, C. O. Weber considère aussi la teinture du coton par les couleurs benzidines comme un phénomène de solution solide ; la solidité de la teinture, qui est inversement proportionnelle au coefficient de partage du colorant, confirme cette façon de voir .

Une autre théorie fut émise par Krafft. Ce dernier considère la teinture comme une précipitation d'un sel colloïdal sur la fibre ; il remarque en effet que les colorants à poids moléculaire peu élevé ne peuvent teindre le coton à moins de former une laque avec un mordant approprié, lequel sera d'ailleurs toujours un colloïde.

Biltz montre que la laine et la soie peuvent se teindre au moyen des solutions de colloïdes minéraux comme le sélénium, le tellure, l'or, le pentoxyde de vanadium, le bleu de molybdène, etc..., et que l'addition d'un sel accélère l'action comme dans le cas des matières colorantes organiques, tandis que l'addition d'un colloïde protecteur retarde cette fixation.

Beaucoup de chimistes sont d'avis que la plupart des matières colorantes donnent des solutions colloï-

dales. Krafft, Teague, Buxton et Vignon basent leur opinion sur des expériences de diffusion ; Pelet, Jolivet et Wilde sur leurs recherches ultramicroscopiques. Linder et Riton trouvent que les solutions des colorants basiques ne peuvent être filtrées à travers la porcelaine poreuse. D'autre part Knecht et Batey trouvent que certains colorants substantifs comme la benzopurpurine 4B, l'érika et la chrysophénine ne sont pas des colloïdes dans le vrai sens du mot, car leurs conductibilités électriques sont normales. Il est en réalité fort difficile d'établir une distinction marquée entre les solutions vraies, les pseudo-solutions, les émulsions et les suspensions de corps solides. Selon Weimarn une substance colloïdale n'est qu'une forme particulière de la substance cristalline, et tous les colloïdes, même l'albumine, seraient capables de former des cristaux bien définis.

Une autre théorie de la teinture est la théorie électrique étudiée par Miolati, Pelet, Jolivet et Grand, Gee et Harrison, Knecht, Barbier et Sisley et Vignon. Cette théorie admet que l'affinité de la fibre et de la matière colorante est de nature électrique. L'action des électrolytes, sels, acides et bases, sur la teinture confirme cette façon de voir. La laine et la soie qui, en milieux aqueux, se trouvent chargées négativement, fixent les colorants basiques dont la charge électrique est positive. L'addition d'un acide rend positive la charge de la fibre et augmente ainsi l'affinité pour les colorants acides qui possèdent une charge négative. La théorie électrique de la teinture renferme probablement une part de vérité ; elle est en accord avec la dissociation électrolytique de la plupart des colorants en solution aqueuse. On doit cependant lui objecter la possibilité de teindre la laine et la soie avec des colorants basiques en solution dans des solvants non ionisants comme le benzène .

Une théorie purement chimique de la teinture, négligeant les phénomènes physiques tels que la diffusion, l'osmose, la tension de surface, l'électricité de contact et la cohésion, ne peut se soutenir. Une théorie uniquement basée sur les phénomènes physiques paraît aussi assez improbable. Si l'on ne peut comparer aux sels minéraux bien définis les sels formés entre la fibre et le colorant, il n'est pas douteux que les fonctions chimiques des fibres textiles jouent un rôle important en teinture.

Mueller fait remarquer qu'après teinture la fibre et la matière colorante conservent leurs fonctions chimiques, les groupements acides étant toujours capables de former des sels et les groupements basiques pouvant être saturés par le tannin ou diazotés sur la fibre. S'il y a réaction chimique entre la fibre et la matière colorante il doit se former des combinaisons moléculaires analogues au picrate d'anthracène. Or, des combinaisons de ce genre se produisent dans la teinture de la lanie et de la soie avec les colorants acides. Le picrate d'anthracène est dissocié par l'eau mais ce composé se forme en présence des acides minéraux. Le β-naphtol, l'indol et le scatol, forment aussi des composés facilement dissociés avec les colorants acides. Quant aux composés d'adsorption, ils ne se distinguent pas des composés chimiques ; si ces composés ne paraissent pas obéir à la loi des proportions multiples, cela tient peut être à ce que leur formation est incomplète, et que leur instabilité ne permet pas de les isoler à l'état de pureté.

P. CARRÉ.

VII *a*). — **ROUGE D'ALIZARINE** (Teinture en —), par M. **R. HALLER** (*Kolloid Zeit*, t. 13, p. 255, 1913).

L'auteur examine la teinture en rouge d'alizarine au point de vue colloïdal. L'examen ultramicroscopique des solutions de sels de calcium et d'aluminium de l'alizarine montre que ces solutions sont colloïdales. Quand on dissout ces deux sels dans l'acide ricinoléique, on obtient une solution rouge foncé avec un reflet bleu ; l'examen du spectre d'absorption de cette solution indique qu'elle renferme plutôt une combinaison qu'un mélange de sels de calcium et d'aluminium. La formation du rouge d'alizarine sur fibre est considérée comme étant due à la combinaison de l'alumine hydratée colloïdale avec l'alizarine, ou du sel de calcium et d'aluminium. L'effet produit sur le rouge par le vaporisage est attribué à l'augmentation de la dispersion du sel de calcium et d'aluminium de l'alizarine dans le corps gras fondu.

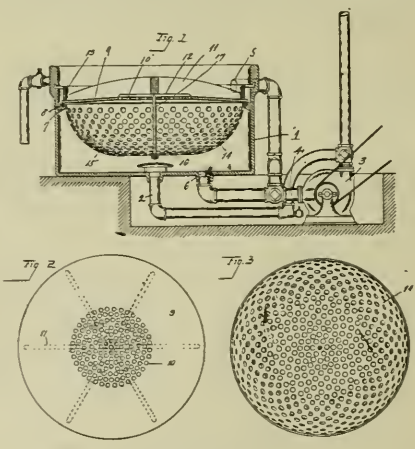
P. CARRÉ.

c). *Machines et appareils*

VII *c*). — **Machine à teindre**, par **THE PSARSKI DYEING MACHINE Cy** (B. F. 461.857).

Cette machine comprend un réservoir approprié muni d'une ouverture d'admission 2 au fond et de préférence au centre reliée par une canalisation appropriée à l'échappement d'une pompe 3 qui est destinée à tirer de la liqueur à travers une conduite appropriée 4 d'une ouverture 5 en un point voisin du bord supérieur ou à travers une ouverture 6 dans le fond du réservoir.

Pendant l'opération de teinte, toutefois il est préférable que la circulation soit établie de façon telle que la liqueur tinctoriale entre par le fond du réservoir



Machine à teindre

par le tuyau 2 au centre, alors que l'échappement a lieu par l'ouverture 5. Ce moyen de circulation de la liqueur tinctoriale peut être de type préféré quelconque, la présente forme étant plutôt une disposition qui est bien connue dans le métier.

Le réservoir 1 est muni en son intérieur d'un rebord 7 faisant saillie intérieure, et présentant une gorge de bourrage pour recevoir le bourrage 8 en matière fibreuse appropriée comme bourrage. Sur le bourrage

repose un couvercle 9 qui est de préférence non perforé sauf pour une partie centrale qui est percée de perforations d'échappement 10. Le couvercle est renforcé par une pièce appropriée 11 qui est découpée en 12 au-dessus des perforations pour permettre un échappement anticipé de la liqueur et obliger l'échappement à être en substance uniforme sur toute sa surface. Un anneau approprié 13 attaque le couvercle et est maintenu abaissé par des pinces 14 d'une manière bien connue, ce caractère de la boîte est toutefois relativement sans importance par ce que tout moyen de fixation du couvercle répondra au but.

Au rebord 7 est fixé la pièce 15 formant base et distributrice de la liqueur, laquelle pièce présente une surface en substance plate 16 correspondant à celle de l'échappement dans le couvercle. La partie restante de la paroi courbe en section transversale est de profil en arc, l'arc de celle-ci ayant comme centre le bord extérieur de l'échappement et dans le cas où des perforations ou trous sont employés pour l'échappement le centre de la rangée extérieure de trous ou ouvertures est le centre de l'arc par une section transversale quelconque de la paroi de la pièce formant masse et distributrice de liqueur. Cette pièce est fixée au rebord au moyen de vis ou de toute autre manière préféré, la caractéristique principale étant de prévoir un échappement isolé, ou en d'autres mots, un échappement présentant une surface non perforée autour de celui-ci avec la pièce formant masse et distributrice de liqueur laquelle pièce forme masse et la maintient de sorte que des trajectoires égales conduiront de l'ouverture d'admission dans cette pièce à l'échappement.

Afin d'empêcher la fournée de se mouvoir à l'intérieur de la machine la pièce distributrice 15 est munie d'une tige faisant saillie verticalement 17 de sorte qu'elle se prolongera dans la masse et empêchera la masse de tourner autour d'elle lorsqu'elle aura été imbibée.

VII *c*). — **ECHEVEAUX. (Appareils pour teindre et laver les —)**, par M. **J. SCHLUMPF**. (B. F. 421.183, 2e 17.870).

Sur l'avant de l'enveloppe de la machine 1 comportant d'après le brevet principal le moteur, est claveté un segment 3 (voir aussi fig. 6) sur un arbre 2 traversant l'enveloppe ; ce segment porte un tourillon 16 dirigé du côté de la machine un cliquet articulé 4 et un bossage 5 avec échancrure 6. Le segment comporte diamétralement en face un vide 7 de même forme que l'échancrure 6. Un disque d'embrayage 10 *b* fou, cylindrique sur la partie dorsale, mais denté en 9 et chargé d'un contre-poids 11, est disposé devant le segment 3. La partie 8 du disque 10 *b* comporte une cheville de butée 12 et une échancrure 10 *a*. Lors de la rotation du disque, la cheville 12 parvient dans le plan de translation d'un bras à cliquet 13 tournant librement en 2, en sorte que la cheville 12 empêche lors du choc contre 13, la suite du mouvement du disque. La fixation du bras de cliquet 13 au moyen d'un taquet 15 tournant sur l'enveloppe, dans l'une ou l'autre des dents de 14*a* permet d'allonger ou de raccourcir l'amplitude de mouvement de 10 *a*.

Le cliquet 4 engrène dans les dents 9 du disque 10 *b* et le poids 11 appuie contre la dent en prise du cliquet 4 de manière à obtenir ainsi une liaison rigide entre les parties 3-10*b* jusqu'à ce qu'une impulsion extérieure détruise cette liaison. Mais même dans la suite de l'embrayage du disque 10 *b* cette application forcée du cliquet 4 contre les dents 9 est assurée du fait qu'un tourillon glisseur 20 du cliquet appuie contre la paroi de face 19 *a*, en forme d'arc et concentrique à l'axe 2. d'un levier 15 *a* tournant en 18 sur l'enveloppe 1 et dont l'extrémité supérieure forme une surface de tampon 21 ; ce levier comporte un taquet 17 qui s'engrène dans une des échancrures supérieures des dents 9 et empêche ainsi tout changement de position involontaire.

Sur l'extrémité antérieure d'un deuxième arbre 22, traversant l'enveloppe 1, on a disposé (voir fig. 2 et 4) un levier coudé 23-24. Sur le bras 24 de ce levier on a articulé en 25 *a* deux leviers 26 *b*, 27 *b* tournant librement. Le levier 26 *b* est fourchu, comme on voit fig. 4 et est composé de deux bras 28, 29 ayant même direction ; le bras postérieur 28 comporte une tourillon 130 glissant d'ordinaire sur la partie cylindrique 8 du disque d'embrayage 10 *b*, ainsi qu'un bossage 131 de forme correspondant à l'échancrure 7 du segment 3 ; le bras 29 affecte à son extrémité la forme d'un toucheur. Le levier 27 *b* est également muni à son extrémité d'un bossage-contact 33 qui glisse sur la partie cylindrique 8 du disque 10 *b*. Un deuxième tourillon de contact 34 est situé sur une branche inférieure du levier 27 *b*. Comme on voit fig. 2, le levier 27 *b* comporte encore une longue branche 35 en forme d'arc et se dirigeant vers le bas, dont l'extrémité se terminant en un bossage 36 vient en prise avec l'échancrure 6 du segment 3 dans des conditions qui seront expliquées plus loin.

Le tourillon de contact 34 du levier 27*b* glisse (voir fig. 7) sur la circonférence d'un disque de commande 40 disposé sur le bout d'arbre 37 de l'enveloppe 1 et muni de protubérances 39 régulièrement interrompues. Un deuxième disque 41 avec protubérances 38 est disposé sur 37 de manière à être décalé par rapport au disque 40 d'un angle de périphérie correspondant à la longueur des protubérances 39 ; un contact 29 glisse sur la circonférence du disque 41. Une roue d'embrayage 42 est disposée devant ces disques ; un cliquet 43 situé en 25 *a* engrène dans les dents de 42.

Un levier 23 *a* (voir fig 3) similaire au bras 23 du levier coudé 23-24 est situé du côté postérieur de l'enveloppe 1 sur l'arbre 22. Ces leviers 23, 23 *a* appuient lors de leur mouvement de descente sur le bras le plus court 44 de deux leviers d'encliquetage 46 tournant sur les extrémités d'arbres 37 et 37 *a*, et mettent ainsi (voir fig. 2 et 3) les extrémités en forme de crochets 47, 48 de deux tiges d'embrayage 49, 50, tiges accouplées par des coulisses 45 avec l'arbre 2, hors de prise avec les extrémités des leviers 46. Le tourillon 16 du segment 3 engrène aussi (fig. 2) sous le crochet 48 de la tige d'embrayage 49 ; la cheville 51 d'un levier à bascule 52 à trois bras et fixé sur l'arbre 2 engrène (fig. 3). sous la tige d'embrayage 50. Le levier à bascule 52 est actionné par un galet presseur 53, galet soumis à l'effet d'un ressort 53 *b* et situé sur un levier 55 tournant sur l'enveloppe en 54, de manière à rabattre au moyen de butoirs réglables 57 *a* et 57 *d* disposés sur les rails 56 servant de voie à l'enveloppe 1, les leviers 55 et 52 alternativement (voir aussi fig. 1) vers la droite et vers la gauche, par conséquent à provoquer des mouvements oscillants de l'arbre 2 se produisant à intervalles éloignés.

La tige d'embrayage 49 est articulée en 58 à un levier 60 tournant en 59 sur l'enveloppe 1 (voir fig. 2 et 5) ; la branche 62 de ce levier dirigée vers le bas repose par un œillet ovale 61 sur l'anneau 63 d'un bras de levier 83, dont le moyen est fixé sur une boîte 84 située librement sur l'arbre 26.

La descente de la tige 50, descente provoquée par

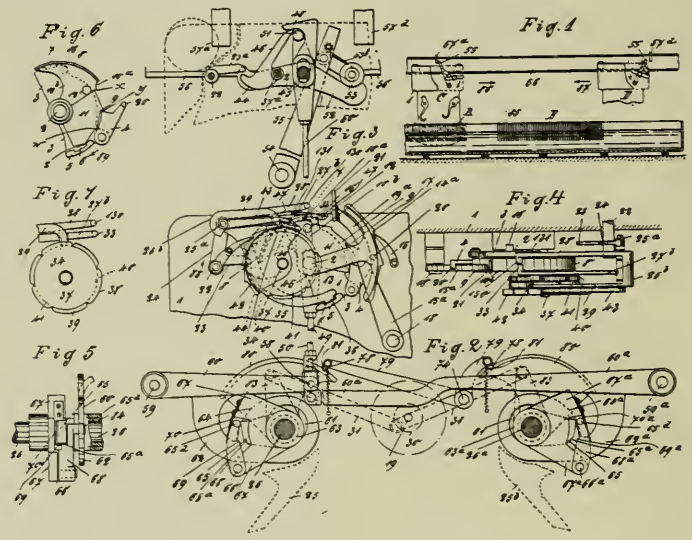
le déclanchement des parties 46-51, abaisse le levier 60 jusqu'à ce que l'ouverture ovale 61 repose par son bord supérieur sur 63. Le tourillon 65 *d* d'un cliquet 68 articulé en 66 au levier 67 fixé sur l'arbre 26, parvient ainsi sur la partie la moins ascendante du côté extérieur en forme de courbe 64 de la partie du levier enfermant l'œillet fil et engrène le bec de cliquet 69 dans le cran 65 *a* d'un organe d'accouplement 65 également fixé sur la boîte 84. Un ressort fixé à 67 et appuyant sur le dos du cliquet assure cette prise.

L'arbre 26 reçoit un mouvement oscillant ainsi que les leviers 25 fixés sur cet arbre et actionnant, de la manière connue d'après le brevet principal, les supports des filés en écheveaux, car le bras de levier 83, fixé sur la boîte 84 est articulé au moyen d'une tige 31 à la manivelle 30 constamment actionnée par l'arbre 19.

De même que la tige d'embrayage 50, la tige d'embrayage 49 fixée sur le côté antérieur de la machine (fig. 2) et généralement maintenue par 46-16 dans la position soulevée, fonctionne de manière similaire avec la manivelle 30 au moyen d'un levier 60 *a* tournant en 59 *a* et d'une tige 31, en sorte que là aussi il se produit après descente de la tige 49 un mouvement oscillant du levier 25 *a*. L'amplitude des mouvements des leviers 25, 25 *a* est limitée par des disques d'encliquetage 80 fixés sur les arbres 26, 26 *a* ; ces disques portent des crans 81, dans lesquels entrent et sortent des taquets 78 d'un levier 79 tournant en 74 et soumis à l'effet d'un ressort.

En admettant qu'il faille teindre un filé qui, après avoir fait circuler cinq fois l'écheveau dans le liquide tinctorial, doit être retourné sur ces supports lors de la sixième circulation. Admettons de plus que le disque d'embrayage 10 *b* comporte en 9 quatre dents *x*, *y*, *w*, *z* (fig. 6) et que la machine se trouve dans la position de début représentée fig. 1 par *C*. Le disque 10 *b* est alors réglé de manière que le cliquet 4 s'adapte au-dessous de la deuxième dent désignée par *y*, tandis que le bras de cliquet 13 est placé par le taquet 15 engrenant en 14 *a* de la manière que le tourillon 12 appuie sur le bras de cliquet 13. Le dispositif fonctionne alors comme suit :

Lors du mouvement de translation de la machine dans le sens de la flèche 86, les filés en écheveaux sont transportés, de la manière connue d'après le brevet principal, par les roues à griffes de la position *B* en *A*. Si le levier 55, qui au début de l'avancement se faisant dans le sens de la flèche 86 *a* la position représentée en *D* (fig. 1), parvient vers la fin de cette opération à heurter le butoir 57 *d* il sera rabattu en même temps que le moteur change de sens de marche par des moyens n'ayant ici aucun intérêt dans la position suivant *C* (fig. 1- ; 52 bascule, 2 tourne et 10 *b* est soulevé par 3-4 d'une longueur de dent, en sorte que 17 pénètre à côté de 4 sous la dent *y*. La machine retourne ensuite dans le sens de la flèche 87 et ramène de nouveau les supports 85 des filés en écheveaux de la position *A* vers *B*.



Dispositif pour teindre les bobines.

Une fois le dernier support des filés en écheveaux retournés, le levier 55 heurte le butoir 57 *a* et est rabattu, contrairement à ce qui précède dans la position suivant *D* ; il se produit alors de nouveau simultanément un changement du sens de rotation du moteur et le renversement de 52 et 2, cette fois à l'encontre de ce qui précède. Cette rotation des parties 52 et 2 redescend le segment 3 et le cliquet 4 d'une division de dent dans la première position en hauteur, en sorte que le cliquet pénètre maintenant sous la dent *w*, tandis que le taquet 17 reste sous *y*.

Ces opérations, mouvement de la machine dans le sens de la flèche 86 de *C* en *D* et dans le sens de la flèche 87 de *D* en *C*, se renouvellent encore une fois et le cliquet 4 pénètre dans la position *C* sous la dent *z* tandis que 17 reste sous *w* et que le tourillon 33 glissant sur la circonférence 8 du disque 10 *b* passe, dans la suite de l'embrayage de ce disque, le long de

la circonférence du disque dans la position *D* et tombe dans l'échancrure 10 *a*, en sorte que le bras de levier 35 exécute une légère rotation descendante. Celle-ci suffit pour amener l'extrémité du levier 35 dans le plan de rotation du segment 3, en sorte que lorsque, dans la position *C*, le segment retombe d'un intervalle de dent par la rotation de 52 et 2, il heurte fortement avec son bord antérieur en chanfrein contre un chanfrein correspondant de l'extrémité du bras de levier 35 et provoque, après soulèvement bref et passager de ce levier, la prise de bossage 36 dans l'échancrure 6 du bossage 5 (voir fig. 2).

Après que la machine se mouvant de nouveau dans le sens de la flèche 86 a fait circuler les filés en écheveaux de *B* en *A*, un moment de traction est exercé sur 27 *b* ou une rotation sur 24, lors du heurt du levier 55 contre le butoir 57 *d* dans la position D par suite des parties 3-27 *b* accouplées au moyen de la prise des parties 36, 6 ; il se produit alors les effets suivants :

1° Le disque 10 *b* continue à s'embrayer d'une longueur de dent et 17 pénètre sous la dent *z*.

2° La cheville d'arrêt 16 du segment 3 pénètre sous le crochet 47 de la tige 49, crochet situé dans le plan du mouvement de la cheville et lui offrant son ouverture d'entrée.

3° Les leviers coudés 23, 24 et le levier 23 *a* entrent en action avec l'arbre 22 traversant l'enveloppe, les leviers 23, 23 *a* appuient par conséquent vers le bas.

4° Le levier 46 tourne vers la gauche, en sorte que son extrémité libre lâche le crochet 48 de la tige 50, tige qui, du moment que la chevlile 51 est sortie de l'ouverture du crochet de 48 par le mouvement de bascule de la traverse 52 produit en rabattant 55, tombe de la hauteur du jeu du guidage à coulisse 45.

La chute de la tige 50 a produit, de la manière déjà décrite, la liaison solidaire de l'arbre 26 avec l'arbre de manivelle 19, en sorte que la machine, lors du mouvement de retour de la position *D* en *C*, non seulement fait circuler les filés en écheveaux dans la cuve, mais encore les tourner autour de leurs supports au moyen des leviers 25.

Arrivé à la position *C*, le choc de 55 contre 57 appliquera de nouveau la cheville 51 sous le crochet en chanfrein ou arrondi 48 ; la tige 50 sera par conséquent soulevée et l'accouplement entre 26 et 19 interrompu. La liaison des parties 36-6 produit en même temps par la rotation de 2 l'avancement des leviers 27 *b*, 28, 29 et 43 situés sur 2 ; le tourillon 33 appuie par conséquent contre la surface tampon 21 et fait basculer le levier 15 *a* suffisamment vers la droite pour que 17 soit hors d'atteinte de la dent *z* ; le disque 10 *b* se déplace alors sous l'influence de 11 vers le bas, jusqu'à ce que la cheville 12 arrête ce mouvement en s'appliquant sur 13. Le tourillon 16 sort en même temps de l'ouverture du crochet 47, tandis que le cliquet 43 continue à embrayer autour de 37 le disque 42, jusqu'à ce que le contact 34 heurte une des protubérences 39 du disque 40, que 33 sorte par conséquent de 10 *a* et permette ainsi la rotation de 10 *b* vers le bas. Le soulèvement de 27 *b* fait aussi sortir le bossage 36 de l'échancrure 6, en sorte que lors du retour de toutes les parties dans la position en *C* précédemment décrite, le bras 23 n'appuyant plus sur 44 mais dirigé au contraire quelque peu vers le haut, provoque la rentrée de son extrémité libre de levier sous le bac de crochet de la tête de tige 48, rentrée que facilite l'excédent de poids du levier sous le bec de crochet de la tête de tige 48, rentrée que facilite l'excédent de poids du levier 46. Les opérations de travail précédemment décrites se renouvellent alors dans leur ensemble.

VIII. — IMPRESSION

c). Machine et appareils

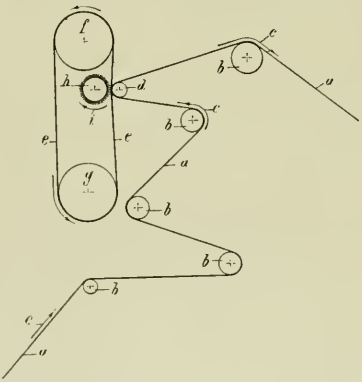
VIII *c*). **EFFETS DÉCORATIFS en relief ou en creux**, par la **SOCIÉTÉ DES USINES DE L'ESPÉRANCE** (B. F. 453.829).

Le procédé consiste à ménager sur la surface du tissu qu'il s'agit de décorer, des emplacements correspondant aux dessins, ou aux ornementations que l'on veut obtenir, puis à agir alors sur les emplacements précités de la dite surface, soit au moyen d'une brosse cardeuse, soit au moyen d'une tondeuse, de manière à reproduire ainsi sur le tissu, en relief ou en creux, suivant les cas, l'effet décoratif désiré.

Voici comment opère :

Le tissu *a* est convenablement guidé sur des rouleaux *b*, et entraîné, dans le sens indiqué par les flèches *c*, par tout dispositif approprié. Le tissu en question est amené, par l'intermédiaire du rouleau guide *d*, en contact avec un pochoir *e* dont les découpures ou évidements correspondent aux dessins, ornementations, ou autres effets décoratifs, que l'on désire obtenir sur le dit tissu.

Ce pochoir pourra être établi sous la forme d'une toile sans fin passant sur deux cylindres de renvoi *f*



Dispositif pour obtenir, sur des tissus, des effets décoratifs en relief ou en creux.

et *g* et contre laquelle le rouleau *d* vient appliquer le tissu.

Le pochoir est combiné avec une brosse cardeuse *h*, ou un outil approprié formant tondeuse, qui se trouve placé, par rapport au tissu, de l'autre côté du rouleau *d*, et tourne en sens inverse du mouvement de ce dernier, dans le sens indiqué par la flèche *i*.

Dans ces conditions d'établissement, on voit que le drap, pendant son déplacement va se trouver appliqué contre le pochoir *e* par le rouleau *d*, et que sa surface va être soumise à l'action de la cardeuse, ou de la tondeuse *h*, aux endroits qui correspondent aux évidements du pochoir.

Dans le premier cas, les poils du tissu vont être soulevés aux endroits précités, et la décoration correspondant au pochoir employé va apparaître en relief sur le tissu, dans le second cas, c'est le phénomène inverse qui se produit, et la décoration apparaît alors en creux.

IX. — APPRETS

b). Procédés

IX *b*). — **IMPERMEABILISATION** des toiles ou tissus pour aéroplanes et ballons, par MM. **A. P. LARCO** et **R. F. RONCHETTI** (B. F. 461.743).

Ce procédé consiste essentiellement à appliquer d'abord sur la toile ou tissu un premier enduit constitué par une dissolution de gomme laque dans de l'eau à laquelle on ajoute de l'ammoniaque en faible quantité et de l'amiante pulvérisé, puis, après séchage de cette dissolution, à enduire la toile ou le tissu d'une composition formée par un mélange d'huile de lin ou de noix, de caoutchouc, de copal et d'essence d'aspic, le tout dans des proportions déterminées.

L'enduit appliqué en premier lieu sur la toile ou le tissu est constitué de la manière suivante :

Eau	1000	parties
Gomme laque	50	—
Ammoniaque	20	—
Amiante pulvérisé.....	50	—

La gomme laque est dissoute à chaud dans 250 parties d'eau à laquelle on ajoute l'ammoniaque. Le surplus de l'eau est ensuite ajouté après dissolution de la gomme laque On ajoute ensuite au mélange l'amiante pulvérisé afin d'épaissir la composition. La quantité d'amiante employée peut varier suivant la nature de la toile ou tissu.

Le second enduit est formé par le mélange ci-dessous :

Huile de lin ou de noix de première qualité, rendue préalablement très siccative par les procédés connus.....	1000	parties
Caoutchouc (en petits fragments).....	250	—
Copal (se dissolvant à 150°).....	250	—
Essence d'aspic	Quelques gouttes	

Ce mélange est obtenu de la manière suivante :

L'huile de lin ou de noix est chauffée dans un récipient en cuivre mince ou en terre vernissée rempli aux trois quarts, en ayant soin que le dit récipient ne touche pas le combustible. Lorsque l'huile atteint la température de 180° environ, on ajoute peu à peu le caoutchouc en agitant le mélange avec une spatule, puis on porte le tout à la température de 220° environ en continuant à remuer. On ajoute peu à peu pendant ce temps l'essence d'aspic afin de faciliter la dissolution du caoutchouc. On laisse ensuite la température s'abaisser à 150° environ et on ajoute au mélange le copal en remuant ce mélange le plus possible afin de l'aérer et de l'oxyder. On pourra, dans certains cas, remplacer le copal par de la gomme damar.

Pour préparer la toile ou le tissu, on applique sur celui-ci la dissolution de gomme laque, en employant à cet usage une brosse plate. On a soin de bien remplir de dissolution toutes les cavités formées par le tissu afin d'obtenir une surface aussi lisse que possible.

Lorsque cette dissolution de gomme laque est absolument sèche, on applique sur la toile l'enduit imperméable à base d'huile et de caoutchouc, en se servant d'une brosse douce. Cette seconde application doit être faite dans un courant d'air chaud (35 à 40 degrés) afin de faciliter la dessiccation de l'enduit. Ce dernier est sec au bout d'environ 24 heures.

Si l'on désire colorer la toile ou le tissu, on mélange à la dissolution de gomme laque une couleur appropriée.

Le procédé de préparation des toiles ou tissus pour machines volantes qui vient d'être décrit présente les principaux avantages suivants :

1° La toile ou le tissu présente une grande résistance et, dans son application aux aéroplanes, elle évite complètement la formation des poches d'air produite par la distension du tissu.

2° La surface de la toile est absolument lisse et glacée et facilite ainsi les déplacements de la machine volante dans l'air.

3° La toile ou le tissu est absolument imperméable et n'est plus susceptible de se tacher. En outre, elle peut être nettoyée avec la plus grande facilité au moyen d'une éponge.

4° L'application des couches d'enduit n'augmente le poids de la toile ou du tissu que dans de faibles proportions.

5° Lorsqu'on colore la toile ou le tissu, l'enduit imperméable étant transparent permet d'apercevoir la coloration et protège absolument celle-ci de toute altération.

6° Enfin, grâce à l'amiante entrant dans le premier enduit, la toile ou le tissu est rendu presque incombustible, ce qui représente un grand avantage dans les appareils mus mécaniquement au moyen de moteurs actionnés par un combustible liquide.

IX *b*). — **TISSU DE COTON.** Déformation d'un —), par la **SOCIETE NEYRET FRERES** (B. F. 461.977).

Le tissu rectiligne, tissé par les moyens habituels, est composé dans la chaîne, de fils de coton non mercerisés et de fils de coton mercerisés mais non étirés.

Après fabrication, ce tissu est passé dans une solution de soude caustique ou tout autre liquide astringent. La partie du tissu composée de fil coton mercerisé ne se retire pas, tandis que la partie en coton ordinaire se retire, en provoquant, suivant la disposition des fils des deux catégories, soit un cintrage plus ou moins considérable, soit tout autre effet, par exemple un plissage.

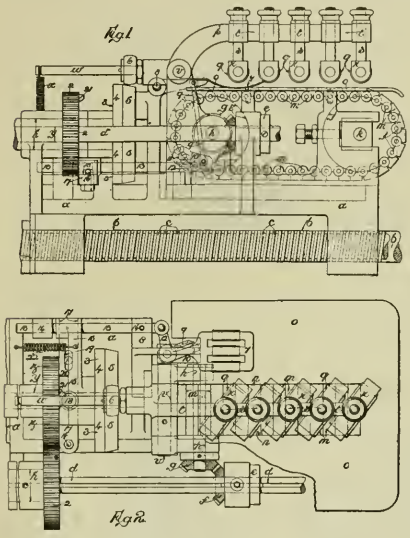
On comprend que des effets analogues se produiraient si, pour le tissage, le coton mercerisé seul était remplacé par un autre textile.

IX *b*). — **GUIDAGE** du tissu pendant son introduction dans les machines à tendre ou à calandrer, par M. **G. DURRANT** (B. F. 461.697).

Dans le bâti *a* est monté l'arbre de commande *d*, des dispositifs, lequel est actionné à une vitesse constante par une source appropriée disposée sur la machine motrice et ordinairement au moyen du frottement dû au contact du tissu passant sur le cylindre de guidage, convenablement raccordé à l'arbre *d*. Cet arbre, porte un manchon *e*, pouvant glisser, et muni d'une nervure à ressort ou clavette, laquelle se déplace dans une rainure ménagée dans l'arbre *d*, le dit manchon portant un pignon conique *f*, lequel engrène avec un pignon correspondant *g*, monté sur un arbre *h*, lequel est monté d'une manière appropriée dans le bâti *a* et auquel est fixée une roue à chaîne *i*, une roue à chaîne correspondante *i* étant supportée par un autre arbre *k*, dont l'écartement de l'arbre *h* est réglable. Ces roues à chaînes supportent l'organe animé d'un mouvement constant qui constitue une des particularités essentielles de la présente invention et qui, dans le cas présent, comprend une chaîne sans fin, constituée au moyen d'un nombre de maillons *m* dont les surfaces supérieures passent au travers d'une fente *n*

de même plan que la surface supérieure d'une plaque fixe *o* ou un peu en dessous de celle-ci sur laquelle appuie l'un des bords du tissu qui est guidé dans la machine principale et laquelle est tout à fait lisse afin de permettre à ce tissu de se mouvoir librement sur cette surface tant transversalement que longitudinalement par rapport à la machine principale. L'inventeur a déjà proposé l'emploi d'une deuxième plaque renversée au-dessus de celle dont il vient justement d'être question, mais il constate que celle-ci n'est pas nécessaire.

Les maillons de la chaîne se meuvent tant qu'ils se trouvent à la partie supérieure des roues à chaîne toujours parallèlement à la trame du tissu qui est guidé et en s'éloignant du milieu de la machine et conjointement avec lui, et comme constituant une seconde particularité essentielle de la présente invention, l'inventeur utilise un élément *p* lequel comprend



Guidage du tissu pendant son introduction dans les machines à tendre ou à calandrer.

Fig. 1 Elévation. — Fig. 2. Plan.

aux fig. 1 à 3, un ou plusieurs cylindres métalliques *q*, recouverts d'une surface élastique, en caoutchouc par exemple feutre ou autre matière analogue, ou cannelée ou rugueuse si on le désire ; ces cylindres étant disposés, de préférence à tout angle approprié par rapport à la trame du tissu, mais habituellement de manière à avoir une tendance à attirer ce tissus du milieu de la machine et en avant. Dans l'exemple représenté, chaque cylindre est monté dans un coussinet *r* et peut y tourner librement, chacun de ces coussinets étant muni d'une broche prolongée *s* que traverse un bras *t* dans laquelle elle est maintenue et entre le coussinet et le côté inférieur de ce bras peut être logé un ressort *u* de manière à assurer au cylindre de l'élasticité, tant vers le haut que vers le bas et à permettre à l'ensemble des cylindres d'appuyer d'une manière uniforme sur le tissu quand cela est nécessaire. Le bras *t* est monté sur un axe *v* et il possède un deuxième bras *w* qui en fait saillie et porte, à son extrémité extérieure un ressort *x* ou un contrepoids ayant normalement la tendance à tirer le deuxième bras vers le bas et à soulever le premier avec ces cylindres de manière à l'écarter du tissu

IX *b*). — **IMPREGNATION. Appareil pour enduire et imprégner**, par M. **L. P. DESTRIBATS** (B. F. 462.267).

Sur les figures, 1 désigne le rouleau de tissu à traiter et 2 son noyau, lequel est muni de tourillons appropriés 3 qui reposent sur des supports 4 s'élevant d'un chariot 5 pourvu de roues qui voyagent sur des tronçons de voie 6. Un de ces tronçons 6 de la voie est logé d'une façon permanente à l'intérieur d'un récipient 7, lequel est supposé ici horizontal et de forme cylindrique. Ce récipient 7, lorsqu'il est en service est clos à ses deux extrémités. Dans le cas présent l'extrémité 8 est supposée close d'une façon permanente, tandis que l'autre extrémité est munie d'une porte 9 articulée en 10 sur le corps du récipient 7. Cette porte peut être munie d'une garniture 11 pour en assurer la fermeture étanche ; des boulons 12 ou autres organes de fixation appropriés servent à verrouiller la porte dans sa position de fermeture.

Le chariot qui porte le rouleau de tissu peut être introduit dans le récipient 7 et en être sorti lorsque la porte est ouverte, en introduisant un tronçon de voie amovible 6* indiqué en pointillé, entre les poinçons 6 placés à l'intérieur et à l'extérieur du récipient 7. Ce tronçon de voie 6* est amovible afin de permettre l'ouverture et la fermeture de la porte 9.

L'air contenu dans le récipient 7 peut en être évacué d'une manière convenable quelconque, par exemple au moyen d'une pompe aspirante 13 d'un type connu ou approprié.

A l'intérieur du récipient, autour du rouleau de tissu 1, est supportée convenablement une série annulaire de tubes de vapeur 14, qui peuvent être munis des tubes usuels d'admission et d'échappement de vapeur, 15 et 16, traversant la paroi extrême 8 du récipient.

Un récipient 17 contenant un liquide est monté sur la partie supérieure du récipient 7 ; il est pourvu dans son fond d'une fente 18 à travers laquelle le tissu est tiré hors du récipient 7 pour passer dans le récipient 17, et venir en contact avec le liquide qui y est contenu, avant d'arriver en contact avec l'air extérieur. Des languettes appropriées 19 peuvent être agencées dans le fond du récipient 17 pour venir en contact avec les faces opposées du tissu à mesure qu'il quitte la fente 18, en vue d'éviter que le liquide du récipient 17 ne passe dans l'intérieur du récipient 7.

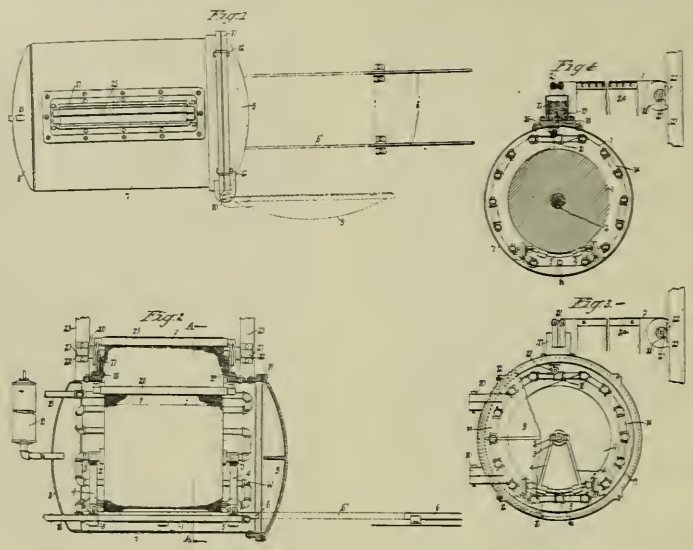
A mesure que la bande de tissu quitte le récipient à liquide 17, elle peut s'enrouler sur un noyau approprié 20 muni de tourillons 21 portés par des supports 22 fixés sur des montants 23. Un appareil de chauffage approprié 24 est disposé entre le récipient à liquide 17 et le rouleau d'enroulement, en vue de sécher le tissu imprégné et enduit.

Le tissu, à sa sortie du récipient à liquide 17, peut aussi passer entre une paire de rouleaux 25 destinés à guider en ligne droite à travers la fente 18 du fond du récipient à liquide 17 la bande de tissu venant d'un rouleau 26 logé dans le récipient 7.

Afin de sécher complètement le tissu à l'intérieur du récipient 7, ce tissu, en quittant le rouleau, passe autour des branches longitudinales du tuyau de vapeur

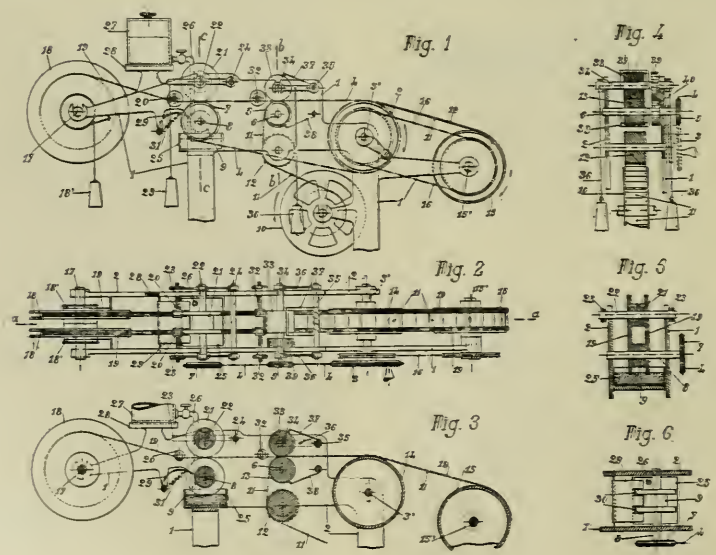
monté dans le cylindre, avant de passer sur le rouleau 26 et de remonter dans le liquide du récipient 17.

On comprend d'après la description qui précède, qu'en introduisant le rouleau de tissu à traiter dans le récipient 7, puis en évacuant l'air de ce dernier, l'air se trouve également évacué du tissu. En même



Appareil à imprégner et à enduire

Fig. 1. Plan. — Fig. 2. Coupe longitudinale. — Fig. 3. Vue en bout avec coupe partielle de la porte. — Fig. 4. Coupe



Machine à coller des rubans ou lisières sur les tissus en bordures

Fig. 1. Elévation. — Fig. 2. Plan. — Fig. 3. Coupe aa. — Fig. 4. Coupe bb. — Fig. 5. Coupe cc. — Fig. 6. Plan du rouleau encolleur.

temps, le tissu est complètement séché par les tubes de vapeur ci-dessus décrits ou par un autre appareil de séchage quelconque.

Le tissu est ensuite entraîné à travers le liquide du récipient 17, ce qui permet à ce liquide d'imprégner complètement le tissu en même temps d'en enduire les deux faces avant qu'il vienne en contact avec l'air extérieur. Cela assure l'imprégnation parfaite et l'enduisage du tissu et empêche absolument la formation de bulles d'air.

IX *b*). — **RUBANS. (Collage de — ou lisières en bordure des tissus**, par la **THE UNBREAKABLE FILM SYNDICATE** (B. F. 462.655).

Pour effectuer le collage des lisières on procède de la manière suivante. Le film étant enroulé sur le tambour 10, on colle à son extrémité, afin de ne perdre aucune figurine, une longueur de ruban de même largeur suffisante pour être déroulée sur la machine suivant le trajet que doit parcourir le film. L'extrémité de ce ruban étant ensuite fixée sur le tambour 15, sur lequel doit s'enrouler le film pendant le collage, la première figurine sera assez éloignée du contact que le film doit prendre entre les rouleaux 13 et 33 où doivent se coller les lisières, comme il a été expliqué ci-dessus. Les lisières sont ensuite amenées chacune à la main, également sous ce contact, en les faisant passer d'abord sous les vis guides 20, puis au contact des joues des rouleaux 9 et 21 (fig. 5), et enfin sur les bords du film au contact des rouleaux 11 et 33. Les fig. 1 et 3 montrent plus spécialement la disposition ainsi décrite.

Ceci fait, on agit sur la manivelle de la roue 3, dans le sens de la flèche, et les organes de la machine prendront chacun leur mouvement, comme il a été expliqué ci-dessus. Le film s'enroulant sur le tambour 15 entraîne en même temps les lisières qui, après s'être imprégnées de colle à leur passage entre les rouleaux 9 et 21, viennent se coller bien à leur place lorsqu'elles arrivent sur les bords du film, au contact entre les rouleaux 13 et 33. L'opération se continue ainsi sans interruption, la colle spéciale employée étant sèche dès que la pression du rouleau 33 s'est exercée ; de plus la colle ne produit aucune bavure sur le film par suite du dispositif spécial employé pour distribuer la colle sur les lisières. L'enroulement du film, ainsi renforcé, ne subit donc aucune interruption, et il ne se produit aucune dégradation ni déformation du film.

Ce résultat parfait est particulièrement obtenu par l'emploi d'une colle spéciale, et aussi par la disposition du tambour 14 qui maintient une tension nécessaire du film portant les lisières pendant son enroulement sur le tambour 15.

IX *b*). — **INCOMBUSTIBLE. Dispositif pour rendre incombustible ou ignifuger les tissus de tous genres** [L. BÖHLER] (B. F. 456.984 du 20 févr.-29 août 1913).

On place les tissus ou autres matières que l'on veut rendre incombustibles, dans une solution d'alun au soixante quinzième, puis de tordre et de faire sécher.

On laisse ensuite les objets en traitement pendant une nuit dans une solution de sulfate d'ammoniaque au cinquantième, après quoi on laisse sécher les objets imprégnés lentement. Il est bon, lorsqu'il s'agit d'étoffes, de ne pas les tordre mais de les laisser sécher après qu'elles ont été plongées, pendant la nuit, dans une solution de sulfate d'ammoniaque.

X. — DIVERS

X. — **HUILE MINERALE (Recherches sur les taches d' —)**, par MM. **A. SCHEURER et E. WALLACH.** (*Bulletin Soc. ind. Mulhouse*, 1913, p. 510 à 557).

Critiques sur ce travail par M. DE CHAMBRIER (*Ibid.* p. 563 à 584).

Réponse à cette critique par MM. A. SCHEURER et C. WALLACH (*Ibid.* p. 584 à 608).

De cet important travail nous donnerons les conclusions, d'abord celle des premières expériences.

Il résulte de ces essais que, de toutes les huiles minérales qui ont été essayées, aucune n'a complètement disparu au blanchiment et que la dose d'huile de colza qu'il faut leur incorporer pour obtenir la perméabilité instantanée à l'eau froide, est entre les deux recettes suivantes :

1re *recette*. — 60 % huile de colza, 40 % huile minérale (dose qui s'est montrée plusieurs fois insuffisante).

2e *recette*. — 75 % huile de colza, 25 % huile minérale (dose suffisante dans toutes les expériences faites au cours de ces essais.

Relativement aux huiles minérales, deux points très importants sont à noter qui nous paraissent appeler un examen approfondi :

1° L'imperméabilité plus grande des taches de certaines huiles déparaffinées par la méthode Holde (Expériences 15 et 22).

2° Le résultat favorable obtenu avec une huile craquée comparativement avec la même huile non craquée (Expérience 9).

Conclusions des expériences consignées dans les tableaux I à VIII

Tableaux Ia et I b. — Les taches fraîches d'huiles minérales pures offrent plus d'imperméabilité que les taches vieilles.

Dans les coupages à l'huile de colza, les taches fraîches se sont débouillies mieux que les taches vieilles.

La proportion de 75 % d'huile de colza recommandée jusqu'à ce jour comme efficace pour le débouillissage des taches se montre suffisante pour les huiles minérales d'Amérique et de Pechelbronn, plus ou moins insuffisante pour le débouillissage complet de l'huile russe.

Tableau II. — L'huile américaine déparaffinée semble se débouillir aussi facilement que l'huile telle.

L'huile russe déparaffinée se montre plus revêche à l'action du blanchiment que la même huile non déparaffinée.

L'huile de Pechelbronn déparaffinée marque également une résistance supérieure à l'action des lessives.

Tableaux III et IV. — Les huiles ayant travaillé deux mois sur palier ne sont pas plus résistantes aux opérations du blanchiment qu'elles ne le sont auparavant.

Tableau V. — Les additions de paraffine se font nettement sentir par une augmentation de l'imperméabilité.

L'action imperméabilisatrice de la paraffine dure et de la paraffine molle est manifestement en évidence.

La paraffine dure a donné des taches infiniment plus résistantes à l'action du blanchiment. (Une lessive de chaux de 8 heures sous pression et deux lessives de sel de soude, soude caustique et colophane de 8 heures. Pression pour ces deux lessives : 2 kilos effectifs).

Il nous semble que l'action des paraffines est nettement confirmée par cette expérience.

Tableau VII. — La coloration des taches d'huiles n'a fait disparaître les taches d'huile minérale pure, telles quelles et celle des mêmes huiles ayant travaillé.

Tableau VIII. — La présence d'huile de colza dans deux mois sur palier ne diffèrent pas sensiblement. Le travail n'a pas apporté d'aggravation à cet accident.

L'huile de colza a fait disparaître la coloration des taches avant d'avoir réalisé leur perméabilité complète.

Conclusion générale

Aucun des cinq systèmes de blanchiment dont les résultats sont consignés dans les tableaux précédents d'huile de colza a été reconnu absolument efficace, à l'huile minérale se montre radicale à la dose de 66,6 p. 100. en ce qui concerne la coloration des taches

Le mélange de 25 % d'huile minérale et de 75 % une exception près.

DEXTRINE (Sur la préparation des apprêts de —), par M. **A. HOFER** (*Farber Zeit.*, t. 24, p. 295, 1913).

La préparation de la dextrine, par action de l'acide nitrique sur l'amidon, donne des résultats plus réguliers et un rendement plus élevé lorsqu'on mélange d'abord l'acide nitrique avec une partie de l'amidon, et que l'on ajoute ensuite ce mélange au reste de l'amidon ; on mélangera par exemple 300 gr. d'acide nitrique avec 5 kgrs d'amidon et on ajoutera ce mélange à 100 kgs d'amidon pour la cuisson ; le mélange est ainsi plus homogène que lorsqu'on ajoute l'acide nitrique dilué à la totalité de l'amidon. Ce procédé ayant été critiqué par FREUND (*Farber Zeit.*, cab. 22, 1912), qui lui reprochait en particulier de donner lieu à la production immédiate de sucre, l'auteur confirme ses premières indications par de nouvelles expériences; le sucre n'apparaît qu'après 1 h. 1/4 de cuisson, alors que la transformation en dextrine est déjà très avancée. 100 kilogrs d'amidon donnent 94 kilogrs de dextrine commerciale.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 30 JANVIER 1914

III. — MATIERES COLORANTES

b) Minérales

Procédé de préparation d'un bleu d'azurage inattaquable aux acides et peu attaquable aux alcalis [A. CAUBEL et P. GOUNON] (B. F. 457.884 du 23 juillet 1913).

(Analysé 1913, p. 346).

Peinture lavable préparée à l'eau ou à l'eau et à l'huile [H. JAMSON (B. F. 456.499 du 10-27 août 1913).

Peinture antirouille [H. HOWARD] (B. F. 462.148 du 3 sept. 1913-20 janvier 1914).

Vernis et son procédé de fabrication [STANDARD VARNISH, WORKS] (B. F. 462.409 du 9 sept. 1913-27 janvier 1914.

Procédé pour la fabrication de l'encre d'imprimerie [M. WOLFF] (B F. 462.452 du 11 sept. 1913-28 janvier 1914).

c). Organiques

Appareil pour la dissolution des extraits secs de québracho et autres substances [C. FRIZ & Cie] (B. F. 455.734 du 20 mars-7 août 1913).

(Analysé p. 34).

d). Organiques artificiellles

AZOIQUES. — **Procédé de fabrication de matières colorantes o-oxyazoïques** [MEISTER] (3e add. 18.008 du 25 juillet 1913-15 janvier 1914 au B. F 361.649.

On remplace les diazoïques indiqués dans le brevet principal par le diazoïque du picramique que l'on combine aux éthers monoalcoyliques du 1.8 diozynaphtalène-4 sulfo.

Les colorants formés teignent la laine en vert russe uni solide au foulon et à la lumière.

COLORANTS SOUFRES. — **Procédé pour la production de colorants sullines bleus de la série carbazol.** [L. CASSELLA] (B. F. 462.316 du 19 nov. 1912-24 janvier 1914).

On chauffe au réfrigérant ascendant avec du soufre et du sulfure ; en suspension dans l'eau le leuco indophénol sulfonique obtenu en condensant le *p*-nitrosophénol avec du carbazol.

Les colorants formés teignant le coton en bleu solide au lavage, à la lumière et au chlore.

TRIPHENYLMETHANE. — **Procédé de production de colorants triphénylméthane** [F. BAYER] (B. F. 461.810 du 26 août 1913-12 janv. 1914).

On combine des aldéhydes aromatiques qui en para du carbonyl ne renferment pas de groupe alkylamino avec des sulfo *m*-toluidine alkglès ou arakylés.

Ex. : benzaldéhyde et éthylbenzyl-*m* toluidine-sulfo. Le colorant obtenu par oxydation teint la laine en vert jaune solide aux alcalis.

ANTHRACENE. — **Nouveaux colorants de la série benzanthronique teignant sur cuve** [BADISCHE] (B. F. 462.576 du 29 nov. 1912-30 janvier 1914).

Introduction dans les amino-dibenzanthrones de groupes alcoyliques aryliques, alcaryliques acides, etc.

En chauffant, 6 heures, à 150° C l'aminoviolanthrène (4e add. au B. F. 349.538) avec de l'iodure d'éthyle, on a un colorant teignant le coton, sur cuve, en rouge bordeaux *a* avec l'aminojzoviolanthrène on a un violet, etc.

VII. — TEINTURE

b). Procédés.

Perfectionnements à la teinture des fibres végétales [READ. HOLLIDAY & SONS] (B. F. 455.803 du 22 mars-9 août 1913).

Procédé de traitement de soie grège pour pou-

voir la soumettre à la teinture en éliminant l'opération préalable du décreusage. [F. GARDAZZI] (B. F. 457-326 du 3 avril-16 sept. 1913).

(Voir *Le Teinturier Pratique*, février 1914, p. 18).

e) Machines et appareils

Machine à teindre. [THE PSARSKI DYEING. MACHINE C°] (B. F. 461.857 du 8 août 1913-13 janvier 1914).

(Analysé p. 82).

Cylindres pour laveuses mécaniques de teinturerie [CREFELDER. KAMMFABRIK SCHÜLMERS & C°] (B. F. 461.786 du 25 août 1913-10 janv. 1914).

Emploi de cylindres en celluloïd au lieu des cylindres en porcelaine employés habituellement.

VIII. — IMPRESSION

b). Procédés.

Procédé de décoration des tissus. [LATRUFFE, NEÈME ET Cie] (B. F. 460.550 du 7 oct. 1912-4 déc. 1913).

(Analysé p. 56).

Procédé pour la fabrication de dérivés stables de nitrobenzol d'azonium [O.-N. WITT] (B. F. 458.493 du 27 mai-11 octobre 1913).

(Analysé p. 67).

c) Machines

Machine permettant d'obtenir des impressions sans solution de continuité [SOCIÉTÉ DES ETABLISSEMENTS J. VOIRIN] (B. F. 462.268 du 3 sept. 1913-21 janvier 1914).

(Analysé p. 85).

IX. — APPRETS

b). Procédés.

Nouvelle matière plastique transparente, flexible, ininflammable, pouvant remplacer le celluloïd, servir d'apprêts, être filée et tissée [J. CONTANT ET F. PERROT] (B. F. 461.007 du 1er août-17 déc. 1913).

(Analysé p. 57).

Perfectionnement aux apprêts à base de cellulose. [SOC. IND. DES TÉLÉPHONES] (B. F. 460.915 du 16 oct. 1912-15 déc. 1913).

(Analysé p 58).

Procédé pour l'obtention d'enduits à base d'acétate de cellulose, sur étoffe ou sur toute autre matière. [ACT. GESEL. F. ANILIN-FABRIK] (B. F. 461.058 du 2 août-18 déc. 1913).

(Analysé p. 58).

Procédé pour obtenir des déformations voulues, d'un tissu de coton pur ou mélangé [NEYRET FRÈRES & Cie] (B. F. 461.977 du 11 nov. 1912-16 janv. 1914).

(Analysé p. 87).

Procédé de préparation et d'imperméabilisation des toiles ou tissus servant à la construction des aéroplanes, ballons et cerfs-volants [A. P. LARCO ET R. F. RONCHETTI] (B. F. 461.743 du 5 nov. 1912-9 janv. 1914).

(Analysé p. 86).

c). Machines et appareils

Système nouveau pour couper les côtes du velours [GÉRARD FRÈRES] (1er add. 17.417 du 22 mars-30 août 1913 au B. F. 444.135).

(Analysé 1913, p. 330).

Dispositif pour débrayer le chariot porte-rasoir (ou porte-rabot) amené et déplacé au-dessus du tissu au moyen d'une corde, dans les machines à couper le poil du velours [R. THEUMER] (B. F. 456.110 du 29 mars-18 août 1913).

(Analysé p. 26).

Perfectionnements aux sécheurs de bas et articles de bonneterie analogues [THE PHILADELPHIA TEXTILE MY CY] (B. F. 453.714 du 28 janv.-14 juin 1913).

(Analysé p. 28).

Dispositif pour guider le tissu pendant son introduction dans les machines à tendre, calandrer ou autres analogues [G. DURRANT] (B. F. 461.697 du 22 août 1913-8 janvier 1914).

(Analysé p. 87).

Appareil d'imprégnation et d'enduisage [L. P. DESTRIBATS] (B. F. 462.267 du 8 sept. 1913-23 janvier 1914).

(Analysé p. 87).

Système de support à frottement réduit applicable aux rouleaux des laineuses planétaires et à d'autres organes mécaniques de disposition similaire [H. S. GREENE] (1er *add.* 17.217 du 13 fév.-26 juillet 1913 au B F. 436.700).

(Analysé p. 58).

PARTIE COMMERCIALE

LE COMMERCE DES PAPIERS PEINTS EN TURQUIE

La *Chambre de commerce française de Constantinople*, vient de publier dans son dernier numéro, des renseignements sur le commerce des papiers peints en Turquie. Ces renseignements sont précédés d'une étude générale sur cette marchandise. Nous la résumerons ici :

Les papiers peints sont des papiers recouverts, sur l'une des faces, de motifs en couleurs et destiné à la décoration de murs intérieurs des appartements. Au moyen âge, les murs des riches habitations étaient décorés de tapisseries brodées à la main, de teintures de soie, de cuirs gaufrés, dorés, brochés de dessins d'or et d'argent. Ces ornements étaient sans doute très beaux, mais leur prix élevés n'en permettait l'emploi qu'aux personnes les plus opulentes, c'est le désir de décorer plus économiquement les habitations qui fit naître l'industrie des papiers peints.

En 1620, Le François de Rouen, séduit par la vue des papiers peints Chinois importés par les missionnaires, tenta d'imiter les tapisseries de soie par des procédés peu coûteux. Il répandait de la pourpre de laine de différentes couleurs sur son dessin recouvert de matière collante dans les partie utiles. Le papier velouté, dit Tontisse, de

Le François acquit de la réputation et fut exporté en Angleterre. Indiquons cependant que la priorité de l'invention revient à Jérémie Lanyer qui aurait appliqué, en 1634, les procédés Chinois et Japonais. Dans tous les cas, la fabrication des papiers veloutés fut abandonnée en France mais prit de l'extension en Angleterre.

En réalité ce n'est que vers le milieu du XVIIIe siècle que la véritable industrie des papiers peints actuels prit naissance en Angleterre et en France. Mais cette industrie ne se développa qu'en 1780 avec Georges et Frédéric Echardt. On employait des planches gravées, fort légères, imprégnées de couleur aux endroits nécessaires, qu'on reportait sur le papier avec une pression suffisante. En France, ce fut seulement vers la fin du XVIIIe siècle que cette industrie débuta. On se servait de cartons découpés, dans les vides desquels on pinceautait les couleurs. La guerre avec l'Angleterre ayant rendu impossible l'importation Anglaise Robert, marchand-mercier à Paris, et Arthur, horloger Anglais, installèrent une usine dans laquelle on se servait de planches gravées. Quelque temps après, Réveillon établit ses usines de papier gravés, peints et tontisses qui prirent la place des papiers veloutés Anglais. A partir de 1870 cette industrie prit un grand essor en France et des améliorations importantes y furent apportées. Au lieu de planches et modèles en métal, en papier, en cuir, etc., on fit de véritables impressions au moyen de planches de poirier gravées en relief, appliquées et repercées sur le papier. On multiplia le nombre de planches avec celui des couleurs en vue d'établir des bouquets de fleurs et même des paysages.

Au XIXe siècle le centre de la fabrication se reporta en Alsace. Dans la fabrique de Rixheim, près Mulhouse, fondée, en 1790, par Jean Zuber, de nombreuses innovations scientifiques et artistiques furent faites, de nouvelles couleurs employées. Malatne, ex-peintre de fleurs des Gobelins, y dessina de magnifique reproductions de la nature. On y appliqua les procédés aux teintes fondues qu'avait inventés Michel Sporlin pour les étoffes ; enfin on y transforma le papier continu en papier peint continu. Une usine rivale fut établie, à Macon, par Dufour ; on y fit de grands décors de paysages. C'est dans cette fabrique de Macon qu'on produisit le premier décor en grisaille, les premiers décors en coloris ayant été faits chez Zuber ; dès lors la fabrication s'étendit et de nombreuses usines s'établirent.

L'obtention des rouleaux sans collage, au lieu de petits rouleaux collés bout à bout, fut un des grands perfectionnements de cette période. Ce progrès ne fut naturellement possible que lorsque l'industrie du papier put fournir du papier continu (1). L'impression continue fut substitué aux planches lorsque Zuber fit l'application aux papiers peints des cylindres gravés employés à la fabrication des étoffes ; l'ingénieur Anglais Newton perfectionna ce procédé vers 1830. En 1838, Bissonnet inventa la première machine à imprimer analogue à celles servant à l'impression des indiennes cu toiles peintes. On multiplia le nombre des couleurs jusqu'à employer 54 tons différents à l'aide de la même machine. Mais le point de départ des machines à imprimer en plusieurs couleurs fut celle de Bissonnet (1).

Une fois ce progrès accomplis, l'industrie des papiers peints s'étendit à toute l'Europe.

Nous n'entrerons pas dans les détails de fabrication des papiers peints qui est très minutieuse.

La France fabrique très bien les papiers peints mais elles se porte plutôt sur les genres riches dont, par conséquent, la vente au dehors est relativement limitée.

Voici, du reste, le détail du *commerce extérieur des papiers peints en France* en 1911.

Pays	(En kilogrammes) Importation	Exportation
—	—	—
Grande-Bretagne	432,000	91,700
Allemagne	900,800	100,400
Chili	—	62,400
Belgique	668,400	236,700
République Argentine	—	145,200
Suisse	32,200	95,100
Espagne	—	74,000
Italie	—	55,800
Etats-Unis	—	48,400
Autres pays étrangers	6,000	163,000
Colonies et pays de protectorat	2,600	163,000
Totaux, kilogrammes	2,042,000	1,280,700
Valeurs en francs	1,817,380	1,690,524
Total des échanges	francs 3,507,904	

En Turquie les murs intérieurs des appartements sont badigeonnés à la chaux ou peints à la colle, quelquefois à l'huile. On forme des panneaux réguliers avec encadrements de couleurs plus foncées, le plafond est décoré de la même manière avec rosace au centre. Parfois, panneau et plafond sont agrémentés de fleurs, d'ornements au milieu et dans les angles ; ces enjolivements sont surtout fréquents dans les plafonds. On est habitué à cette décoration qui est réputés plus saine que la tapisserie et facile à rafraîchir la tapisserie a, dit-on ici, le tort de se décoller partiellement dans les logis humides, nombreux dans notre ville, et d'offrir des refuges aux punaises très abondantes dans ce pays.

Le papier peint n'est donc employé que par la minorité des habitants, principalement par les Européens. Aussi dans une capitale qui compte un million et un tiers d'âmes, peut-être davantage, l'importation de cet article se limite à un soixantaine de mille francs par an.

Le papier de tenture employé à Constantinople

(1) L'application du papier continu a été inventée en France par Louis Robert, ouvrier de la papeterie d'Essonnes.

(1) Nous avons emprunté la majeure partie des informations ci-dessus à une copieuse étude de M. E. Maglin,

se divise en deux catégories principales : d'abord celui vendu à Stamboul en rouleaux de 6 mètres de longueur sur 50 centimètres de largeur. Ce sont des papiers secondaires à dessins simples et à très bon marché, à partir de cinq centimes le rouleau, jusqu'à un franc, en passant par 6, 7, 8 centimes ; les qualités chères sont moins demandées.

Le papier destiné à Péra se présente en rouleaux de 8 mètres, toujours sur 50 centimètres de largeur. Il est de meilleure qualité avec dessins modernes. On le paye de 25 centimes à 2 fr. 25 le rouleau ; il y en à jusqu'à 10 francs le rouleau, mais ces exceptions ne se chiffrent pas. Nous indiquons les prix de fabrique.

Ces papiers proviennent :

D'abord de l'Allemagne qui fait le plus gros chiffre ; il doit atteindre une trentaine de mille francs par an. Les usines Allemandes déversent leurs soldes en Turquie et peuvent ainsi pratiquer des cours très bas, à partir de 5, 6, 7 centimes le rouleau. Elles vendent aussi des qualités courantes et bonnes ; dans ces dernières notons le papier rouge avec dorures qui est une de leurs spécialités. Mais le gros des affaires porte sur les sortes inférieures.

La Belgique vient ensuite avec un chiffre annuel d'une vingtaine de mille francs. Ses qualités sont meilleures, elles imitent les papiers français, y compris celui cuir repoussé. Prix : 9 centimes le rouleau et au-dessus.

La France n'occupe que la troisième place avec une importation qui s'approche péniblement de 10.000 francs et n'atteint plus cette somme depuis quelques années. Nos usines font de beaux papiers qui ne sont égalés nulle part comme dessin, coloris et fini. Dans le prix de 2 francs et au-dessus le rouleau, elles livrent des articles remarquables avec dessins artistiques qui s'harmonisent à l'ensemble de l'ameublement. Certains de ces papiers ressemblent, à s'y méprendre, à des tentures. Ces magnifiques articles sont parfois en rouleaux de 12 à 13 mètres.

Dans les genres ordinaires, la France n'arrive pas aux prix de la concurrence ; on sait que les produits très inférieurs ne sont pas fabriqués dans notre pays. Aussi nos importations se limitent-elles aux papiers beaux-courants et supérieurs.

Les Anglais vendent quelques rares papiers peints chers avec largeur de 60 centimètres. Eux aussi ne sont pas outillés pour produire cet article à bas prix.

Enfin, l'Italie, si ardente dans le champ industriel, commence à importer quelques papiers peints à bon marché. L'article est si limité que cette tentative est peu intéressante.

Les conditions de vente et de livraison des papiers peints sont uniformes pour tous les pays. Elles comportent franco emballage, franco bord Constantinople, souvent 10 % de remise, quelquefois 5 % remise de faveur à certains clients. Terme 6 mois, parfois davantage, ou 5 % d'escompte pour paiement à trente jours de l'arrivée de la marchandise.

A Constantinople, il n'y a que deux bonnes maisons qui détaillent le papier peint sur une grande échelle ; quelques autres petits marchands en tiennent.

Les maisons qui vendent le papier procurent des ouvriers qui le posent. Le prix de la pose dépasse le coût du papier lorsqu'il s'agit des qualités à bon marché ; il est, en effet, de piastre 1 ½ à 2 le rouleau (1 piastre = fr. 0,21) pour les qualités inférieures, 4 à 6 piastres par rouleau pour les sortes supérieures.

Drnièrement un papier peint de très belle qualité, appelé Lincrusta, a été importé sur notre place. Comme son prix est très élevé, sa vente est très limitée.

Le papier peint à bon marché sert aussi à tapisser l'intérieur des malles communes dont on fabrique ici de grandes quantités.

En somme, petit article qui ne progresse guère et ne présente qu'un faible intérêt. La part de la France dans son importation est fort réduite.

E. G.

Lettre d'Alep, 8 *novembre* 1913. — La consommation des papiers peints à Alep est évaluée à un chiffre annuel de 8 à 9000 francs. On voit que leur usage n'est pas d'une grande importance dans cette ville. Il en est de même de tous les objets d'ornement ; dans ce pauvre pays on n'utilise que ce qui est strictement nécessaire.

Les murs sont pour la plupart, crépis au plâtre ou au mortier et n'ont aucune peinture. Très souvent ils sont blanchis à la chaux ou au blanc de zinc préparé sans huile. Il y a des exceptions, mais, en général, le propriétaire tâche de dépenser le moins possible pour rendre son immeuble habitable et le locataire s'en contente.

Voici pourquoi on utilise si peu de papiers peints dans une ville aussi grande que la nôtre. On les emploie plutôt pour la doublure des meubles en bois destinés aux villageois, pour la doublure des coffrets de voyage qu'on confectionne ici, etc...

La qualité de papiers employés est très ordinaire ; on fait peu de cas des bordures.

Les commandes se font par pièce de 8 mètres. La fabrique se charge de la découper en deux pièces de 4 mètres chacune ou en 3 pièces de 2 m. 66. La largeur du papier est toujours de 50 cm. Ce qu'on regarde ce n'est pas la variété des couleurs, ni la délicatesse du dessin ; tout au contraire on se contente d'une ou de deux couleurs et on exige de gros dessins à bon marché : des carreaux, de grands bouquets, des dessins orientaux remplissant la surface du papier, etc. Les prix doivent être de 8 à 15 centimes la pièce de 8 mètres et le genre le plus riche ne dépasse pas 25 centimes.

L'Allemagne, grâce à ses prix réduits, a pu donner satisfaction à notre clientèle. On roule les petites pièces sur elles-mêmes et on lie par 25 piè-

ces avec une ficelle : le tout est logé en balles de 125 kgr avec un papier tout au tour. Les conditions de vente sont caf ports de Syrie, paiement à l'arrivée de la marchandise par traite à 6 mois net ou au comptant avec 5 % d'escompte.

Vu le peu d'importance de cet article, il n'y a pas d'ouvriers spéciaux qui s'occupent de sa pose.

Si les fabricants français pouvaient produire les dessins demandés aux prix de la concurrence, ils s'assureraient la majorité des commandes avec l'aide d'un agent actif. Il n'y a qu'une seule fabrique représentée ici. Nous conseillons surtout d'employer la couleur bleue pour les dessins car elle est très appréciée ici, surtout par les Musulmans.

Joseph SAMMAN.

Lettre d'Ada-Bazar, 23 *Novembre* 1913. — On se sert très peu de papiers peints dans notre région et c'est heureux puisque ceux-ci, dès qu'ils sont un peu décollés, par endroits, servent de refuge aux punaises où elles se multiplient très rapidement, contrairement à la croyance populaire qui veut que les punaises naissent spontanément du bois ; c'est pour cette raison qu'on les appelle poux de planches (takhta biti). Des gens m'ont affirmé avoir vu un ou deux insectes dégoûtants sortir du tronc d'un arbre qu'on venait d'abattre, sans se douter que c'est le bûcheron qui en avait projeté de ses vêtements sur l'arbre en manœuvrant sa cognée.

Du reste, ce n'est pas parce que les punaises se logent entre le mur et le papier peint que celui-ci n'est pas employé, puisque les gens du pays sont tellement habitués à héberger ces sales animaux qu'il semble que, lorsqu'il ne s'en trouve pas dans leurs matelas, ils aillent en chercher chez le voisin pour pouvoir dormir en compagnie et se sentir vivre par les piqûres. Quand on voyage et qu'on doit passer la nuit dans une auberge, la première chose qu'un voyageur Européen demande à l'hôtelier c'est : « Y a-t-il des punaises ? » — Naturellement, lui répond-on, puisque le bâtiment est construit en bois et en planches.

Le papier peint est employé surtout dans les villages, dans la chambre réservée aux *musafirs*, aux hôtes de passage (merci de la préférence !) et en ville, à Ada-Bazar dans les magasins, les cafés et les restaurants.

En somme, en général, les murs sont peints le plus souvent à la chaux, rarement à l'huile. Souvent on peint à la chaux même les murs en pisé, intérieurement, quelquefois extérieurement aussi. Parfois on ajoute de l'ocre jaune dans cette chaux; c'est une couleur très à la mode surtout à Constantinople.

Les magasins d'Ada-Bazar ne vendent pas pour plus de 50 à 55 livres Turques de papiers peints par an, de dessins et images généralement laids. On vend des brodures en proportion.

Tous ces papiers sont achetés à Constantinople, où chaque rouleau mesure 15 mètres ; ici on les coupe en deux et on vend alors chaque petit rouleau une à deux piastres argent. Ils sont de provenance Autrichienne et Italienne. On les reçoit ici en caisses contenant des paquets de rouleaux. Le paiement se fait au comptant vu le peu d'importance des affaires.

Les ouvriers se chargeant de coller ces papiers se font payer 12 à 15 piastres par journée de travail.

Lettre de Caïffa, 23 *Novembre* 1913. — L'usage des papiers peints est encore très restreint dans notre région : ils ne sont employés ici que pour l'ornement des étagères et des malles.

Les murs sont, en général, crépis à la chaux indigène ou à la chaux hydraulique et rarement peints.

Les papiers utilisés ne diffèrent les uns des autres que dans les couleurs ou dans les dessins qui sont variés. Quant aux dimensions, elles sont d'une longueur de 6 à 8 mètres sur 0 m. 50 uo 0 m. 60 ; prix de 0 fr. 16 à 0 fr. 18 la pièce.

Ces papiers sont importés d'Allemagne et d'Autriche, logés en caisses et vendus à un terme de 6 mois ou au comptant avec un escompte de 4 %.

Le conseil que je crois devoir donner aux fabricants français s'est d'avoir un agent possédant quelques échantillons de ces papiers afin qu'il puisse faire valoir l'avantage qu'a l'article français sur l'article étranger, soit comme qualité, soit comme dessins et couleurs.

Lettre de Cavalla, 25 *Novembre* 1913. — L'usage du papier peint, dans notre ville, est très restreint. Ce n'est que dans quelques maisons de la classe aisée, à peine 2 à 3 % de la population, que l'on en rencontre. Aujourd'hui, on semble plutôt l'abandonner et la tendance générale se reporte au crépissage, avec badigeon et décorations au lait de chaux coloré, plus rarement à l'huile ou aux différentes peintures lavables, comme le « Matolin ».

Aussi la consommation totale annuelle de notre ville n'est-elle que de 1.000 à 1.500 rouleaux de qualité ordinaire, ayant 4.6 et 8 mètres de longueur sur 0 m. 50 de largeur, provenant exclusivement de l'Autriche. Mais, vu la faible quantité consommée, personne ne fait de commandes directes et tous les négociants achètent chez les dépositaires de Smyrne ou de Salonique, aux conditions usuelles de ces marchés.

Les couleurs demandées sont claires : blanc, crême, bleu ciel, rose, vert pistache et olive. Il n'existe pas d'ouvriers spéciaux pour la pose ; ce sont les peintres du pays qui exécutent ce travail, plus ou moins bien, plutôt mal.

Les prix varient entre 30 paras (0 fr. 16) et 5 piastres (1 fr. 05) suivant qualité et couleurs, laissant un bénéfice de 40 % pour le vendeur.

Je crois qu'il y a plus d'avenir pour les tentures lavables, imitations de cuirs ou velours pyrogravés. De timides essais ont été faits par quelques particuliers qui en avaient vu de semblables en Europe, mais, étant donné le manque d'ouvriers capables pour la pose, on en est resté là.

Lettre de Brousse. L'usage des papiers peints, inconnu à Brousse il y a une vingtaine d'années, y a fait depuis cette époque de très lents progrès.

Cet article trouve un certain emploi dans les riches demeures de la population indigène, dans quelques conaks et plus spécialement dans les bureaux des Administrations Ottomanes.

Bien entendu, le nombre des immeubles dont les chambres, ou plutôt quelques-unes d'entre elles sont tapissées de papiers peints, est limité.

Il n'y a donc lieu d'exagérer l'importance que peut acquérir l'emploi du papier peint dans nos régions.

D'ordinaire, les murs des maisons en bois, légèrement construites, sont crépis à la chaux à l'intérieur et cela assez régulièrement, au moins chaque été.

Certains grands établissements, et ils sont rares, ont sur les murs des encadrements faits avec d'autres couleurs, sous forme de panneaux, et une rosace au milieu du plafond.

Quelques pièces de maisons Européennes sont tapissées d'indiennes, à dessins Orientaux, provenant de l'Europe.

La peinture à l'huile constitue un genre encore bien moins employé par suite de sa cherté.

Quand il s'agit de donner exceptionnellement à une pièce un aspect luxueux, on songe alors à en garnir les murs de papier peint. Ce luxe revient à meilleur compte que les autres systèmes précités, excepté le crépissage, et produit l'effet voulu.

L'emploi du papier peint trouverait ici plus d'extension, si plusieurs causes ne venaient s'opposer à sa vulgarisation. Il y d'abord lieu de considérer la pauvreté d'une population qui exige bien peu le confort dans son habitation et songe moins encore à faire des dépenses inutiles. Relevons ensuite certains griefs, très sérieux, contre les papiers peints, qu'on accuse de devenir des foyers de... punaises !

Les murs crépis sont bien plus hygiéniques. A la chaux, qui détruit tous les microbes, on ajoute parfois beaucoup d'indigo, ce qui donne un affreux ton de bleu. Parfois ce sont des couleurs à l'ocre jaune rouge ou verte.

A Brousse, le papier peint est vendu par les marchands Ottomans de papeterie et de fournitures classiques, dans les qualités ordinaires. Cet article, venant d'Autriche, d'Allemagne et de Belgique, est acheté dans les entrepôts de Constantinople. Il n'y a pas d'importation directe d'Europe, vu la consommation peu importante de ces papiers.

Les genres de papiers peints préférés du public sont, d'abord, le vert tendre, puis le jaune clair, le rouge foncé garni de grosses fleurs, style art nouveau, avec dorures.

Ces papiers peints laissent beaucoup à désirer comme solidité.

Les prix de vente varient à Brousse de p. 1 et 1/2 à 5 le rouleau ayant une longueur de 7 à 8 mètres environ sur 0 m. 65 de largeur 0 fr. 30 à 1 fr. 05).

Les qualités au-dessus de 5 piastres le rouleau ne pourraient trouver d'écoulement à Brousse.

Les bordures se vendent assorties au papier, également en rouleaux d'une dizaine de centimètres de largeur et d'une longueur égale au rouleau de papier peint.

Une centaine de rouleaux assortis constituent le stock habituel des marchands de Brousse. On peut se rendre compte des ventes peu importantes par l'assortiment restreint que ceux-ci présentent aux clients sous forme d'échantillons en cahiers, afin de fixer leur choix.

Les ouvriers indigènes d'ameublements « Yorghandji » et autres se chargent de poser les papiers peints avec une colle préparée à l'amidon, au prix de 14 à 18 piastres par journée de travail, soit environ 3 à 4 francs.

Les plus habiles, et le cas se présente assez rarement, posent d'abord sur le mur un tulle, afin de conserver au papier peint, collé ensuite, toute sa régularité et en empêcher les déchirures avec le temps.

En somme, la pose du papier peint est un travail facile, à la portée même de particuliers qui n'ont pas besoin de connaissances spéciales.

Les fabricants Français ne sauraient trouver un débouché sérieux dans notre ville pour cet article pauvre et de petite consommation.

Ils auraient tout intérêt à s'adresser à Constantinople ou au moins leur marchandise, un peu supérieure à celle offerte par la concurrence, se vendrait encore aisément. Brousse étant trop rapprochée de la Capitale Ottomane, les négociants s'approvisionnent toujours là très facilement de cet article de luxe. Ils trouvent de suite du papier peint selon le goût et les besoins de la population, tout en renouvelant leur stock fréquemment afin d'avoir une marchandise toujours fraîche.

Lettre de Beyrouth, 13 *Décembre* 1913. — L'usage du papier peint pour tapisser les appartements est à peu près inconnu en Syrie ou tout au moins à Beyrouth. Les murs sont crépis à la chaux diversement colorée, dans les maisons modestes, ou peints à l'huile ; on emploie même la peinture vernie — ripolin ou autre — dès que l'immeuble est de quelque importance.

Il existe pourtant une très petite importation de papier peint évaluée à 7/8.000 francs, croyons-nous ; on s'en sert pour tapisser l'intérieur des malles dont tout émigrant a le soin de se munir en partant.

Ce papier est de provenance Italienne et Autrichienne et vaut de 0 fr. 12 à 0 fr. 50 le rouleau de 10 mètres d'une largeur de 0 m. 60.

On fait aux acheteurs 3 % d'escompte pour le comptant ou 4 mois net.

Les fabricants Français pourraient proposer un papier spécial pour doublure de malles de qualité

ordinaire et un papier parcheminé résistant et de belle qualité pour doublure de valise et de sac ; ils auraient un petit écoulement sur place.

C. EYNARD.

SOCIETES

Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse

L'Assemblée générale a eu lieu le 18 décembre.

Les résultats de l'exercice écoulé n'ont pas encore été très favorables. Ils se chiffrent par un bénéfice industriel de 220.270 francs.

Après avoir déduit du bénéfice 153.239 francs d'amortissements, le solde disponible ressortait à 67.031 fr. A l'aide d'un prélèvement de 71.672 francs sur le fonds de réserve des actionnaires qui se trouve ainsi ramené à 202.056 fr., il sera distribué un dividende de 4 %, soit 200 fr. nets par action.

ECHOS ET NOUVELLES

25e ANNIVERSAIRE DE LA « FARBER ZEITUNG »

A l'occasion du 25e anniversaire de la « *Farber Zeitung* », le Docteur Lehue, directeur de cette revue, a reçu un certain nombre de lettres de félicitations.

« A l'occasion du 25e anniversaire de votre revue, je vous adresse mes vœux les plus cordiaux. Comme le temps passe ! Il y a déjà un quart de siècle que vous me parliez de votre projet de fonder une nouvelle revue pour les chimistes coloristes, les teinturiers et pour l'impression ; et que je vous répondais alors, qu'à mon avis, un tel organe répondait à un réel besoin. Le succès a montré que vous avez atteint le but, et que la façon dont vous dirigez la « *Farber Zeitung* » est brève et bonne ! Puisse l'avenir vous apporter de nouvelles satisfactions, et puissiez-vous voir longtemps encore en pleine force et en pleine prospérité l'œuvre que vous avez fondée.

Avec mes vœux les plus amicaux,
Prof. Dr E. NŒLTING,
Ecole de Chimie de Mulhouse

« Au début de la 25e année de la « *Farber Zeitung* » je tiens à vous adresser, en mon nom et en celui de l'école de teinture de Crefeld, mes vœux les plus cordiaux. Par la fondation de cette revue, en 1883, vous et l'éditeur Julius SPRINGER, avez répondu à une nécessité ! Votre revue rend aux élèves les meilleurs services aussi bien pour la documentation que pour l'étude. Puissiez-vous conserver longtemps encore la direction de la « *Farber Zeitung* » pour le grand bien de l'industrie et pour les jeunes gens qui se destinent à l'industrie des textiles et de la teinture.

Votre tout dévoué,
Prof. Dr H. LANGE,
Directeur de l'Ecole des Teinture et Apprêt.

Le Docteur LEHNE a également reçu des lettres de félicitations des Docteurs G. STEIN, H. SCHMID et W. MASSOT.

Nous joingnons nos félicitations et nos vœux de bonne prospérité à ceux reçus par notre distingué confrère.

L. L.

BIBLIOGRAPHIE

Agenda du Photographe pour 1914 (20e année) suivi de « **Tout-Photo** », Annuaire des Amateurs de Photographie. Prix : 1 franc (franco 1 fr. 50). — Paris, Charles-Mendel, éditeur, 118 *bis*, rue d'Assas.

L'*Agenda du Photographe* pour 1914 contient des renseignements techniques, des articles de vulgarisation, un formulaire, etc. Une partie artistique dans laquelle sont reproduites hors texte et sur beau papier un choix de photographies d'amateurs, constitue un élément d'intérêt très goûté des lecteurs habituels de ce précieux recueil. Ajoutons qu'un répertoire est préparé pour le classement des clichés ; que des pages spécialement réglées s'offrent pour l'inscription toutes notes, formules, etc., qu'on veut sauver de l'oubli.

Le « *Tout-Photo* », qui fait suite, comporte la liste mise à jour de 10.000 amateurs choisis parmi les plus habiles ou les plus aptes à s'intéresser aux nouveautés photographiques, ainsi que l'indication des hôtels qui mettent une chambre noire à la disposition des voyageurs et touristes, la liste des principales sociétés d'amateurs, etc.

La culture physique de la femme, par M. MAX PARNET, lauréat de l'Académie des Sports. 1 vol. de 130 pages, avec 54 figures et 1 tableau. Prix 3 fr. 50. Edition NILSSON, 73, Boulevard Saint-Michel, Paris.

C'est un livre très bien fait et des plus utiles. La gymnastique rationnelle est aujourd'hui entrée dans les mœurs, mais encore faut-il savoir l'exécuter d'une façon correcte. Dans les grandes villes on peut avoir recours aux leçons d'un professeur spécial, mais dans nombre de localités cette ressource manque. Il faut alors s'adresser aux traités.

Je n'hésite pas à dire que celui de M. PARNET, permet, sans difficulté, de s'initier à la gymnastique rationnelle les jeunes filles et jeunes femmes, qui, plus encore peut-être que l'homme, ont besoin pour se développer normalement, de faire appel aux bienfaits de la gymnastique rationnelle. On ne peut pas en dire autant de tous les nombreux traités existants, qui d'ailleurs sont généralement faits pour l'homme et non pas pour la femme.

LA CERAMIQUE A L'EXPOSITION INTERNATIONALE DE GAND, EN 1913

par M. JOHN SALT

Nous avons annoncé dans notre dernier numéro, l'apparition du fascicule 17 de *Céramique et Architecture*, contenant l'étude, que M. JOHN SALT, céramiste distingué, Membre du Jury a consacré aux expositions céramiques qui figuraient à Gand en 1913.

Cette étude, illustrée de 24 gravures ne peut manquer d'attirer l'attention de tous ceux qui à un titre quelconque s'occupent de céramique.

Très bien imprimée sur papier couché de luxe, ce fascicule forme une suite intéressante à ceux déjà parus.

Le prochain numéro de *Céramique et Architecture* sera consacré à la céramique armée.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE

Lille. — Imp. G. SAUTAI

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

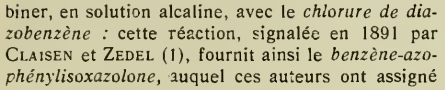
18e Année — N° 208. — Tome XVIII — 1er Avril 1914

LES AZOIQUES MIXTES DE LA PHENYLISOXAZOLONE

par M. André MEYER

Historique

La *phénylisoxazolone* est susceptible de se combiner, en solution alcaline, avec le *chlorure de diazobenzène :* cette réaction, signalée en 1891 par Claisen et Zedel (1), fournit ainsi le *benzène-azo-phénylisoxazolone,* auquel ces auteurs ont assigné l'une ou l'autre des constitutions suivantes :



I II

Ce produit a été jusqu'ici le seul composé azoïque mixte connu provenant de la phénylisoxazolone. Les autres dérivés azoïques, se rattachant au groupe de l'isoxazol, mentionnés dans la littérature chimique, ont été obtenus par des méthodes indirectes. Knorr et Reuter (2), par action de l'acide azoteux sur l'oxime de l'acétylacétanilide, préparent le *benzène-azo-méthylisoxazolone,* homologue inférieur du corps de Claisen et Zedel. Par une voie un peu différente, réaction simultanée de molécules égales d'hydroxylamine et d'aniline en présence d'acide nitreux sur l'éther acétylacétique, Schiff réalise la synthèse du même azoïque (3).

Enfin, on doit à C. Bülow une intéressante contribution à l'étude de ce groupe de composés. L'action de l'hydroxylamine sur les dérivés azoïques mixtes des β dicétones lui a procuré les *azo-isoxazols,* dont on ne connaît aucune autre méthode de préparation. Les isoxazols, en effet, comme les pyrazols, ne se combinent pas avec les diazoïques. (4).

Par application de ce même mode opératoire aux *éthers azo-acétylacétiques,* C. Bülow et A. Hecking ont étudié les azoïques mixtes de la méthylisoxazolone, complétant ainsi les travaux de Schiff et Viciani (1).

Mais ces procédés indirects peuvent se trouver en défaut : parfois en effet, l'oxime intermédiairement formée ne se cyclise pas en isoxazolone. On doit cependant avoir recours à ceux-ci, à cause de la difficulté que l'on éprouve à se procurer la méthylisoxazolone.

J'ai préparé quelques homologues du *benzène-azo-phénylisoxazolone,* dans le but de rechercher quelles relations existent entre la coloration des azoïques de la phénylisoxazolone et leur constitution, comparativement avec les azoïques dérivant des pyrazolones. Ces derniers corps possèdent un intérêt tout particulier, par suite de leurs remarquables propriétés tinctoriales : j'ai cherché, à ce dernier point de vue, l'influence de la substitution du noyau isoxazolique au noyau pyrazolique (2).

Préparation et propriétés des azoïques mixtes de la phénylisoxazolone

I. Préparation. — La technique utilisée est sensiblement celle indiquée par Claisen et Zedel ; j'ai seulement effectué la condensation avec les diazoïques en milieu acétique. La phénylisoxazolone est dissoute dans une quantité d'alcali ou de carbonate alcalin un peu supérieure à celle nécessitée par la théorie. A cette solution, on ajoute de l'acétate de sodium, le poids de celui-ci étant calculé de manière à neutraliser tout l'acide de la solution diazoïque, et l'on maintient la liqueur vers 0°. D'autre part, on a préparé, dans les conditions particulières pour chaque sorte d'amine, le chlorure diazoïque correspondant. Ce dernier est

(1) Claisen et Zedel, D. ch. G., t. XXIV, p. 142 (1891).

(2) Knorr et Reuter, D. ch. G., t. xxvii, p. 1174 (1894).

(3) Schiff, D. ch. G., t. xxviii, p. 2732 (1895) ; Schiff et Viciani, *Ibid.* t. xxx, p. 1167 (1897).

(4) C. Bulow, D. ch. G. t. xxxii, p. 2648 (1899).

(1) C. Bülow et A. Hecking, *D. ch. G.*, t. xliv, p. 238 (1911). Hecking, Dissert. Tübingen.

(2) André Meyer. *Revue générale des Matières colorantes*, t. xvii, p. 271 (1913).

versé dans la solution d'isoxazolone : la combinaison s'effectue instantanément, et le colorant se précipite. Après essorage et lavage à l'eau chaude, on le fait cristalliser dans un dissolvant approprié. Le rendement est théorique.

Comme matières premières, j'ai utilisé des amines de la série benzénique et quelques-uns de leurs dérivés substitués, les naphtylamines, une amine hétérocyclique, l'*amino-antipyrine*, enfin la réaction a été appliquée aux diamines dont le type est la *benzidine*.

II. Propriétés générales. — Les *dérivés azoïques de la phénylisoxazolone* sont insolubles dans l'eau. Ils possèdent des colorations variant, selon la nature de l'amine génératrice, du jaune clair au rouge foncé. Ils se dissolvent dans les alcalis caustiques. Lorsque le composé est récemment préparé cette dissolution se produit très aisément, surtout en ajoutant un peu d'alcool. Lorsqu'il s'agit, au contraire, d'une préparation déjà ancienne, la dissolution est assez difficile : à froid, même en présence d'alcool, elle n'est jamais complète ; on est alors obligé de la favoriser par un chauffage modéré. Elle est généralement accompagnée d'un changement de coloration. Lorsqu'on neutralise la liqueur par un acide, même par le gaz carbonique, le colorant initial est régénéré, dans la plupart des cas, sans modification.

Ces azoïques produisent avec SO^4H^2 concentré des solutions dont la coloration est notablement plus foncée qu'une solution benzénique, par exemple, du même colorant, à concentration égale. L'expérience peut se faire sous une autre forme : on prépare une solution dans l'éther acétique et on y ajoute un acide, soit SO^4H^2 concentré, soit de l'acide trichloracétique ou perchlorique. La nuance de la liqueur subit alors un déplacement vers la partie violette du spectre. Ce changement est d'autant plus intense que la quantité d'acide ajoutée est plus grande ; il dépend, en outre de la nature de l'acide, comme cela a lieu avec les *isoxazol-indogénides* (1). Ces faits rentrent donc dans le domaine des phénomènes d'*halochromie*.

La plupart des matières colorantes azoïques présentent des propriétés semblables. J'ai recherché en conséquence si les azoïques, et en particulier ceux de la phénylisoxazolone, peuvent donner des combinaisons colorées avec les composés métalliques homogènes, tels que le chlorure stannique. Cette hypothèse s'est vérifiée expérimentalement. Je décrirai seulement dans ce travail la combinaison chlorostannique du benzène-azo-phénylisoxazolone. J'ai d'ailleurs constaté que le chlorure stannique se combine aussi avec des azoïques plus simples dont le type est l'*azobenzène*. (2).

Il arrive parfois qu'un même azoïque mixte puisse exister sous deux formes isomériques. Les *éthers azo-cyanacétiques* présentent à ce point de vue des particularités remarquables, dont l'étude a été l'objet de minutieuses recherches, de la part notamment de MM. Haller et Brancovici, et Favrel, en France, de Kruckeberg, Uhlmann, Marquart, Hantzsch et Thomson, en Allemagne (1).

A un même éther azocyanacétique correspondent deux formes α et β, dont les points de fusion sont différents, lesquelles sont susceptibles d'être transformées l'une dans l'autre, sous l'influence de certains réactifs. Je n'ai pas retrouvé ici des faits analogues : j'ai cependant constaté, dans quelques cas, certaines propriétés intéressantes, notamment pour le *pseudo-cumène-azo-phénylisoxazolone*.

Benzène-azo-phénylisoxazolone

Ce produit se présente en fines aiguilles jaune clair, fondant à 166° comme l'indiquent Claisen et Zedel. Il possède les propriétés signalées par ces auteurs. J'ajouterai les observations suivantes:

Très soluble à froid dans le chloroforme ou l'éther acétique, il l'est moins dans le benzène. Ses solutions sont jaune clair. L'addition d'acide sulfurique fait virer la solution à l'orangé foncé, tandis que l'acide perchlorique et l'acide trichloracétique produisent seulement une coloration orangé ; le dernier acide, à un degré beaucoup moindre que le précédent. L'addition de pyridine à une solution éthéro-acétique donne également une nuance plus foncée. Les dissolutions dans l'alcoolate de sodium ou dans la potasse alcoolique laissent cristalliser, par refroidissement, un sel métallique jaune foncé : ces liqueurs sont, elles aussi, de couleurs plus foncées que celle de l'azoïque.

En traitant, soit par le gaz carbonique, soit par l'acide chlorhydrique dilué, une solution alcaline de benzène-azo-phénylisoxazolone, il y a, dans les deux cas, précipitation du composé primitif, fondant à 166° : l'éther benzène-azo-cyanacétique, soumis au même traitement, donne comme on sait, naissance, suivant le réactif utilisé, soit à l'éther α, soit à l'éther β. Cette isomérisation ne se produit donc pas dans les conditions précitées, avec ce dérivé de la phénylisoxazolone.

Je n'ai pas davantage observé de transformations, en chauffant à l'ébullition, pendant longtemps, une solution xylénique de benzène-azo-phénylisoxazolone, alors que cette expérience suffit pour effectuer la transformation du benzène-azo-cyanacétate d'éthyle (Haller et Brancovici, loc. cit.)

L'éther *benzène-azo-benzoylacétique* est changé en dérivé acétylé par simple chauffage de cet éther, à la température du bain-marie, avec un excès d'anhydride acétique, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré. (2).

(1) André Meyer, *Thèse de Doctorat*, p. 32. *Gauthier-Villars* (1913).

(2) André Meyer, *Comptes rend.*, t. 156, p. 174 (1913).

(1) Haller, *Comptes rend.*, t. 106, p. 1171. — Haller et Brancovici, *Compt. rend.*, t. 116, p. 714. — Favrel, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 27, p. 104, 193, 313, 328, 336. — Krückeberg, *J. f. prakt. ch.* (2), t. 47, p. 591. — Uhlmann, *Ibid.* (2), t. 51, p. 217. — Marquart, *Ibid.* (2), t. 52, p. 160. — Hantzsch et Thompson, *D. ch. G.*, t. 38, p. 2266.

(2) Bulow et Haller, *D. ch. G.*, t. 35, p. 925 (1902). — A. Wahl, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 1, p. 731 (1907).

Ce procédé ne convient pas, comme je m'en suis assuré, pour l'acétylation du benzène-azo-phénylisoxazolone. De même des essais de *benzoylation*, par le chlorure de benzoyle, agissant, soit en présence de pyridine en milieu benzénique, soit sur une solution alcaline de l'azoïque, tantôt en milieu aqueux (méthode SCHOTTEN-BAUMANN), tantôt en milieu acétonique (1), n'ont pas conduit au résultat espéré.

L'action de l'oxychlorure de phosphore, en tube scellé, résinifie le produit ; je n'ai pu obtenir ainsi d'azo-isoxazol chloré.

Combinaison chlorostannique du benzène azo-phénylisoxazolone

$$Sn\,Cl^4 + C^{15}H^{11}O^2N^3$$

Pour préparer cette combinaison, on dissout dans le benzène sec 1 gr. 5 de benzène-azo-phénylisoxazolone. On ajoute à cette solution 2 gr. de chlorure stannique anhydre dilué dans le benzène. La coloration passe aussitôt du jaune à l'orangé, et au bout d'un certain temps, il se forme un précipité cristallin. Celui-ci, essoré, est rapidement lavé au benzène et à l'éther de pétrole, puis desséché aussitôt dans le vide sur l'anhydride phosphorique.

On obtient ainsi une poudre microcristalline jaune orangé, d'une coloration plus foncée que celle de l'azoïque générateur. Chauffée, elle se décompose vers 130°, sur le bloc Maquenne, en perdant du chlorure stannique. Elle est peu soluble dans les dissolvants organiques usuels. L'eau produit sa dissociation en acide chlorydrique, oxyde d'étain et dérivé azoïque. Ce dédoublement, assez lent à la température ordinaire, est plus rapide à l'ébullition, mais n'est total qu'au bout d'un temps assez long.

Métanitro-benzène-azo-phénylisoxazolone

$$C^9H^6O^2N\text{-}N{=}N\text{-}C^6H^4(\text{-}NO^2)\ (*)$$

Ce dérivé, peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, cristallise de l'acétone ou du benzène en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 200-201°, en se décomposant. Sa solution fournit avec HCl un précipité gélatineux, translucide, à reflets verdâtres, qui se transforme lentement, en régénérant le corps primitif. L'acide sulfurique concentré produit une coloration jaune foncé.

P. nitrobenzène-azo-phénylisoxazolone

$$C^{15}H^{10}O^4N^4$$

On condense la phénylisoxazolone, en milieu acétique, avec la p.nitrophénylnitrosamine, préparée selon les indications de SCHRAUBE et SCHMIDT (2). On fait cristalliser le colorant dans l'acide acétique bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en fines aiguilles jaune orangé fondant à 224-225°.

Il est peu soluble dans l'alcool, beaucoup plus dans l'acétone ; les alcalis le colorent en rouge et le dissolvent, en présence d'alcool, en orangé foncé. SO^4H^2 donne une solution jaune orangé foncé.

J'ai obtenu le même composé par l'action de l'hydroxylamine libre en milieu alcoolique, sur la p. nitrophénylhydrazone du benzoylglyoxylate d'éthyle (1), décrite par M. WAHL. Cependant, la coloration prise au contact des alcalis par le produit de cette origine, paraît d'un rouge plus violacé que celle donnée par l'échantillon dérivant directement de la phénylisoxazolone.

O. Toluène-azo-phénylisoxazolone

$$(*)\ (CH^3)\text{-}\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^9H^6O^2N\ (^1)$$

Il cristallise dans l'acide acétique ou dans le benzène, où il est peu soluble à froid, en fines aiguilles jaune orangé, se décomposant à 151-152°. Ses solutions, jaune clair, sont colorées en orangé par addition d'acide sulfurique ou perchlorique. $Sn\,Cl^4$ produit un précipité *jaune orangé foncé*.

Para-Toluène-azo-phénylisoxazolone

$$(*)\ CH^3\text{-}\ C^6H^4\text{-}N{=}N\text{-}C^9H^6O^2N\ (^1)$$

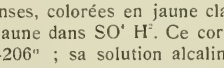
Cet isomère du corps précédent, très peu soluble à froid dans l'acide acétique, est recristallisé dans ce solvant, puis dans un mélange de benzène et d'alcool, il constitue de fines aiguilles jaunes orangé, fondant à 177-178° en se décomposant.

Sa solution sulfurique est d'un orangé plus foncé que le dérivé *ortho* ; de même, une liqueur benzènique produit un précipité *rouge clair* avec $Sn\,Cl^4$.

Ortho-nitro-paratoluène-azo-phénylisoxazolone

Pour préparer ce dérivé, on est parti de la nitro toluidine $(CH^3)\ (*)\ (NH^2)\ (*)\ (NH^2)\ (*)$, fondant à 77°5. On obtient ainsi, après recristallisation dans l'acide acétique bouillant, où ce composé est extrêmement peu soluble, de fines aiguilles feutrées, très peu denses, colorées en jaune clair, et se dissolvant en jaune dans SO^4H^2. Ce corps se décompose à 205-206° ; sa solution alcaline est brune.

Méta-nitro-p. toluène-azo-phénylisoxazolone



Isomère du précédent composé, sa production a lieu avec la nitrotoluidine (1.3.4.), fusible à 114°. Il constitue des aiguilles orangé foncé, très hygroscopiques, très peu solubles dans l'acide acétique à

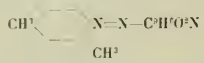
(1) Cette méthode a été employée par AUWERS pour benzoyler le benzène-azo-phénylméthylpyrazolone (*Annalen*, t. **378**, p. 232 (1911).

(2) SCHRAUBE et SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 518 (1894).

(1) A. WAHL. *Bull. Soc. chim.* (4), t. **1**, p. 731 (1907).

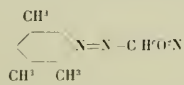
froid. Sa solution sulfurique est orangé foncé. Il fond à 213-215°, en se décomposant.

M. xylène-azo-phénylisoxazolone



Le colorant obtenu avec la m.xylidine cristallise dans un mélange de benzine et d'alcool en belles aiguilles orangées fondant à 187° en se décomposant. Leur solution benzènique est jaune d'or ; SO^4H^2 donne une liqueur orangé foncé. Les solutions alcalines sont jaunes.

Pseudo-cumène-azo-phénylisoxazolone



Ce produit se présente sous deux formes, l'une de couleur rouge, l'autre ayant une coloration jaune clair ; ce dernier ayant une solubilité un peu supérieure à celle du composé rouge.

Lorsqu'on fait cristalliser, à plusieurs reprises, le produit brut de la réaction dans un mélange d'alcool et de benzène, il se dépose un mélange d'aiguilles jaunes et d'aiguilles rouges. Par redissolution dans l'acide acétique chaud, ou le benzène, on élimine les aiguilles jaunes, tandis que les aiguilles rouges se déposent les premières, ou restent en partie insolubles. Celles-ci fondent à 215-216° et présentent la composition prévue par la théorie.

Quant au produit jaune, dont la coloration varie, selon les fractions, du jaune à l'orangé, il se transforme lorsqu'on le chauffe vers 160°, en produit rouge, fondant à 215°.

Enfin, la forme rouge peut être changée en forme jaune par dissolution dans la potasse alcoolique : cette transformation a lieu par neutralisation de la solution alcaline, soit par HCl, soit par CO^2. On peut effectuer le même changement en refroidissant lentement une solution du corps rouge. Si au contraire on refroidit brusquement une solution du corps jaune, il cristallise en aiguilles rouges. La variété rouge paraît donc être la forme stable à haute température, la modification jaune étant la forme stable à froid.

Le pseudo-cumène azo-phénylisoxazolone se dissout en jaune dans la pyridine ; avec l'acide trichloracétique, il fournit une solution orangée, celle donnée avec l'acide perchlorique, est rouge orangé ; avec SO^4H^2, rouge. $SnCl^4$ produit un précipité rouge éosine.

α-Naphtalène-azo-phénylisoxazolone

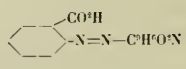
$$C^{10}H^7(\alpha)\ N{=}N{-}C^9H^6O^2N$$

Il est constitué par de fines aiguilles brun orangé clair, peu solubles dans l'acide acétique et l'alcool ; sa solution dans le benzène, où il est facilement soluble, est colorée en jaune orangé. Il fond, en se décomposant, à 172-173°. Le chlorure stannique, en solution chloroformique, donne un précipité rouge violet foncé. Avec SO^4H^2 concentré, on obtient une solution violet rouge. L'acide perchlorique donne une liqueur rouge orangé.

β-Naphtalène-azo-phénylisoxazolone

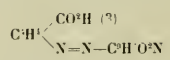
Le colorant isomère du précédent dérivé cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles jaune foncé fondant à 202-203°, en se décomposant. Très soluble dans le benzène le chloroforme, et l'éther acétique. La solution fournie avec SO^4H^2 concentré est rouge bordeaux : sa combinaison chlorostannique est rouge brique ; l'acide perchlorique produit une coloration orangée.

Acide benzène azo-phénylisoxazolone-ortho-carbonique



L'acide anthranilique diazoté, fournit avec la phénylisoxazolone un colorant qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fond vers 245° en se décomposant. Ce sont des aiguilles jaune clair, peu solubles dans l'alcool à froid, très solubles à chaud, solubles en jaune foncé dans les alcalis. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune.

Acide benzène-azo-phénylisoxazolone-méta-carbonique



L'isomère *méta* possède des propriétés analogues. L'acide acétique l'abandonne en aiguilles jaunes, donnant une solution jaune avec SO^4H^2 concentré. Il fond vers 260-262° en se décomposant.

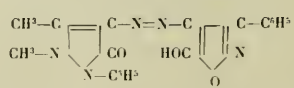
Acide benzène-azo-phénylisoxazolone-para-carbonique

$$(4)\ CO^2H{-}C^6H^4{-}N{=}N{-}C^9H^6O^2N\ (1)$$

Ce troisième isomère de position constitue des aiguilles jaune clair, fournissant une solution jaune avec SO^4H^2. Il fond vers 290° en se décomposant.

Ces trois dérivés, par suite de la présence dans leur molécule d'un groupe carboxyle, possèdent une faible affinité pour les fibres animales. En bain acétique, ils teignent la soie et la laine en nuances jaunes très claires, mais peu résistantes.

Antipyryl-azo-phénylisoxazolone



A l'aide de l'amino-antipyrine, dont les propriétés se rapprochent de celles des amines aromatiques par le fait qu'elle se laisse diazoter (1), j'ai

(1) Knorr et Stolz, *Annalen*, t. **293**, p. 67 (1896).

préparé un dérivé azoïque mixte du groupe de la pyrazolone et de l'isoxazolone. Ce produit diffère d'un acide rubazonique par l'existence d'un second atome d'azote unissant les deux noyaux hétérocycliques.

Il cristallise de sa solution dans l'acide acétique bouillant en belles aiguilles rouge foncé, présentant l'aspect et la coloration d'un acide rubazonique, et qui fondent à 196-197° en se décomposant.

Peu soluble dans l'alcool ou l'acide acétique, ce corps est très soluble dans le chloroforme, moins dans le benzène : ses solutions sont orangées. Avec la potasse, il donne un sel peu soluble, jaune clair, décomposable même par l'action de CO^2 ; la couleur jaune vire au rouge, en abandonnant l'azoïque primitif SO^4H^2 donne une solution jaune foncé ; avec $SnCl^4$, on obtient un précipité jaune.

Diphényle-disazo-bis-phénylisoxazolone

$$[C^6H^4—N^2—C^9H^6O^2N]^2$$

Ce disazoïque se prépare par union de la tétrazobenzidine avec 2 mol. de phénylisoxazolone. Le composé rouge obtenu dans la réaction est insoluble dans les dissolvants organiques usuels ; on le fait cristalliser dans l'éther benzoïque bouillant. Il se dépose à l'état de poudre microcristalline rouge brique, très peu soluble en jaune dans l'aniline, la pyridine ou le tétrachlorure d'acétylène bouillants et se décomposant au-dessus de 300°. L'acide sulfurique concentré produit une solution rouge violette ; $SnCl^4$ donne une combinaison violacée.

Ditolyle-disazo-bis-phénylisoxazolone

$$(o)\ CH^3—C^6H^3—N^2—C^9H^6O^2N$$

$$(o)\ CH^3—C^6H^3—N^2—C^9H^6O^2N$$

Homologue du composé précédent, il s'obtient à l'aide de l'orthotolidine, et présente des propriétés semblables ; sa coloration est rouge carmin.

Diméthoxy-diphényle-disazo-bis-phénylisoxazolone

$$CH^3O—C^6H^3—N^2—C^9H^6O^2N$$

$$CH^3O—C^6H^3—N^2—C^9H^6O^2N$$

L'azoïque dérivé de la dianisidine est coloré en rouge violet ; il est très peu soluble dans tous les solvants organiques, et donne une solution violet bleuâtre dans l'acide sulfurique concentré.

II. — Relations entre la couleur et la constitution des azoïques mixtes de la phénylisoxazolone

Les composés azoïques mixtes de la phénylisoxazolone possèdent des colorations variant du jaune au rouge foncé. Quelques remarques peuvent être faites au sujet de ces colorations.

En ce qui concerne les azoïques dérivés du benzène, la substitution d'un H du noyau par un groupe nitré, n'a qu'une faible influence sur la coloration. Tout au plus, le groupe NO^2 confère-t-il aux solutions alcalines une coloration plus rougeâtre. S'il s'agit des dérivés du toluène, le composé dans lequel le groupe NO^2 est placé en ortho par rapport au chromophore azoïque est orangé, alors que l'isomère dans lequel ce même groupement est situé en méta, est jaune.

Dans les toluène-azo-phénylisoxazolone, la nuance est un peu plus foncée, chez le dérivé para que chez le dérivé ortho : cette relation existe également pour la coloration donnée avec SO^4H^2 concentré et pour la couleur de la combinaison avec $SnCl^4$.

Pour les azoïques de la naphtaline, la constitution exerce une action prépondérante : le dérivé α est *orangé brun*, tandis que l'isomère β est seulement *jaune* ; on retrouve cette différence de ton pour les solutions respectives des deux colorants, soit dans les solvants organiques, soit dans les acides, ou pour les combinaisons chlorostanniques.

La coloration est assez peu modifiée par l'introduction dans le noyau benzénique d'un carboxyle.

André Meyer,
Collège de France.
Laboratoire de Chimie organique.

TEINTURE DU COTON AVEC LES COLORANTS DIRECTS EN PRESENCE DE SILICATE DE SODIUM

(*Echantillons* N°s 103 à 106)

Comme on le sait, pour teindre le coton, avec les colorants directs, on ajoute, au bain de teinture, du carbonate de sodium, du sulfate de sodium que, pour les teintes claires, on remplace, partiellement ou en totalité par du savon ou de l'huile pour rouge turc ; le coton, avant la teinture, est décreusé et même blanchi et pour les teintes claires, M. Gustave Dörr, de Francfort-sur-le-Mein, dans un récent procédé (B. F. 427.756) a proposé l'emploi, dans cette teinture, du silicate de sodium qui permet d'éviter le décreusage et l'emploi du carbonate de sodium et du savon.

Pour les nuances claires (½ à 1 % de colorant), le silicate de sodium seul suffit ; pour les nuances foncées, on peut ajouter en même temps du sulfate de sodium ou du sel marin.

La quantité de silicate à employer varie de 10 à 30 % du poids du coton, selon l'intensité de la nuance. Pour les bains suivants, il suffit de rajouter seulement 1/10 du poids du silicate de sodium et du sel marin.

Si l'on teint des colorants sensibles aux alcalis,

on commence par tremper le coton dans le silicate de sodium seul, puis on ajoute au bain le sel marin et enfin la dissolution du colorant.

Le coton teint en présence de silicate de sodium augmente de poids, et devient rude au toucher, on l'adoucit avec un peu de *purol* (huile soluble dans l'eau servant à l'avivage et au trempage). L'huile pour rouge turc rend le coton lâche, et le savon empêche les colorants de bien tirer. L'addition d'acide pour neutraliser durcit aussi le coton.

Dans le tableau ci-dessous, on a indiqué la durée d'immersion du coton dans le silicate. Selon la concentration de ce dernier et la température du bain, ce dernier renfermant une quantité d'eau égale à 20 fois le poids du coton.

Le silicate est à 35° Bé.

Silicate de sodium à 38° Bé					Durée de l'immersion	
					Bain à 82° R	à 180° RC
10 %	(= 5 gr. par litre	=	¼°	Bé)	» 30 min.	10 min.
20 »	(= 10 »	»	½°	»	» 25 »	7 »
30 »	(= 15 »	»	¾°	»	» 20 »	5 »
40 »	(= 20 »	»	1°	»	» 10 »	3 »
50 »	(= 25 »	»	1½°	»	» 8 »	2 »
60 »	(= 30 »	»	1¾°	»	» 6 »	2 »

En principe, l'eau du bain étant tiède ½° B suffit pour les nuances claires ; pour les nuances moyennes, il faut aller jusqu'à 1° B et pour les nuances foncées jusqu'à 2° B.

Pour teindre on entre à chaud, monte au bouillon que l'on maintient pendant une heure, bien refroidir dans le bain et rincer à fond.

Les résultats obtenus sont intéressants ; d'abord par la rapidité de la teinture ensuite par son prix avantageux.

Pour les tissus de coton, la quantité d'eau du bain de teinture sera de 30 fois le poids du coton. On ajoutera 15 % de silicate à 38° B. et ½ % de colorant dissous au préalable.

On entre à chaud, puis on monte à l'ébullition que l'on maintient pendant 1 heure. On laisse refroidir dans le bain.

Les bains pour nuances claires s'épuisent (voir les échantillons n°s 104 et 105) les bains foncés doivent être conservés.

Dans les deux cas il suffit pour réemployer le bain d'y ajouter seulement 1/10 de la quantité employée de silicate ; et du sel marin dans le cas des nuances foncées.

L'échantillon n° 103 a été teint avec ½ % de *bleu pur direct AFF* et l'échantillon n° 106 avec ½ % *orangé direct ARR*.

RAPPORT OFFICIEL DE LA COMMISSION DE L'ASSOCIATION ALLEMANDE DES CHIMISTES COLORISTES ET DE L'INDUSTRIE TEXTILE

par **MM. CLAIRMONT, GOEHRING, HOMBERG, IMMERHEISER, KERTESS, KITSCHELT, KONIG, KRAIS, LEHNE, SCHROERS, SCHWALBE**

Le Comité de l'association allemande des chimistes coloristes et de l'industrie textile avait décidé au cours de l'année 1911, de tenter un effort pour éclairer et coordonner les idées et les méthodes de contrôle des résistances dans les matières de la teinture et de l'impression ; une commission spéciale fut formée, la commission de stabilité « Echtheitskommission », qui comprenait les membres suivants : M. le conseiller Dr A. Lehne, à Berlin, président ;

Dr Paul Krais, Tübingen, secrétaire ;

Prof. Dr. H. Bucherer, West-end-Berlin ;

Dir. Dr W. Clairmont, Augsbourg (neue Augsbourger Kattunfabrik) ;

Mad. Eppendahl, Barmen ;

Dir. W. Friess, Leipzig (filatures Stöhr et C°).

Dr Gademann, Schiveinfurt (Gademann et C°);

Dr P. Galewsky, Mülheim à M. ;

Dr C. F. Göhring, Berlin (W. Spindler) ;

Dr H. Hagenbach, Bâle (J. R. Geigy et C° à Eâle) ;

Prof. Dr Heermann, Berlin (*Institut royal d'essai des matériaux*).

Dr. E. Herzog, Barmen, W. ;

Dr Hömberg, Berlin. (*Ecole supérieure de l'industrie textile et du vêtement*) ;

Dr C. Immerheiser, Ludwigshafen (*Badische Anilin. et Soda fabrik*). ;

A. Kertess, Mainkur (*Léopold Casella et C°*, Francfort-s-le-Mein) ;

Dr M. Kitschelt, Wiesdorf (*Farbenfabriken vorm F. Bayer et C°*, Leverkusen) ;

Dr E. König, représentant le Dr A. Beil, Höchst: (*Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning*) ;

F. Könitzer, Zittau ;

Prof. Dr Lange, Crefeld (*Ecole supérieure de l'industrie textile*) ;

Dir. A. Liebmann, Mulhouse (*S. H. Sharp et fils*);

Conseiller Prof. Dr Möhlau, Dresde ;

Gustave PETZOLD, Offenbach (*Chemische fabrik Griesheim Electron*) ;

Prof. Dr RASSOW, Leipzig (*Secrétaire général de l'association des chimistes allemands*) ;

Prof. Dr SCHWALBE, Eberswalde (*Rédacteur de la Section textile*) ;

Conseiller de commerce A. SCHROERS, représentant Bruno SCHROERS, Crefeld (*C. A. Köttgen*, teintures en soie) ;

Dr A. VIELHAUS, Elberfeld ;

O. WEISE, représentant Dr KÜHNEL, Zittau (*F. A. Bernhardt*, teintures en pièces) ;

Dr WUTH, Bâle (*Gesellschaft für chemische Industrie* de Bâle).

Cette commission décida, dans une séance tenue à Carlsruhe le 30 septembre 1911, d'établir pour chacune des propriétés de stabilité considérée cinq degrés ; le premier représentant le plus faible degré de résistance et le cinquième le plus élevé. Une commission spéciale technique de 14 membres fut créée dans ce but.

Il fut ensuite décidé de nommer une sous-commission , pour les questions qui n'auraient pas reçu d'éclaircissement ou de définition satisfaisante. Elle comprenait : LEHNE, président ; KRAIS, rédacteur et BEIL (représentant KÖNIG), CLAIRMONT, GÖHRING, HÖMBERG, IMMERHEISER, KERTESS, KITSCHELT, LIEBMANN, SCHROERS.

Cette commission ne devait s'attacher qu'à l'éclaircissement et à la définition des modes et méthodes de contrôle de la résistance ; ceci ne s'entendant que des teintures, et non pas des colorants. Le choix des types devait se faire de façon à ce que l'on put trouver pour chacun 4 à 5 colorants analogues des différentes maisons.

Le résultat de ces délibérations a été présenté à la réunion du 31 mai 1912 de l'association des chimistes coloristes et de l'industrie textile. (Voyez Angew chem. 25, 1913 [1912]). Le nombre des normes relatives à la résistance à la lumière fut élevé après une vive discussion de cinq à huit. Les principes suivants furent aussi établis :

Les normes et les types doivent établir dans leur succession des degrés de stabilité les plus écartés possible.

Les normes et types jusqu'ici établis ne sont pas encore à considérer comme définitifs.

Les types à établir doivent être, en plus de teintures d'un genre commun (Indigo, Rouge turc) des teintures de colorants mis dans le commerce par une série de firmes, même sous des noms différents, s'ils sont aussi identiques que possible chimiquement. C'est seulement quand manquent de pareils synonymes qu'on peut accepter un colorant d'une seule marque comme couleur type.

Le rapport fut présenté à l'assemblée générale annuelle des chimistes allemands à Breslau, le 17 septembre 1913. (Voyez Angew. Chemie, 28, 647, 1913). Il fut décidé, sur la porposition de HEERMANN, de publier, les travaux de la commission, pour ceux qui ont abouti à une conclusion.

Méthodes d'essai ; normes ; types

I). Résistance à la lumière — on a établi huit normes —.

Les essais doivent être conduits parallèlement sous verre et à l'air.

Coton

I. — 5,5 % Bleu Chicago 6B (424), 1 bain.
II. — 1 % Bleu Méthylène BG (659).
III. — 1 % Bleu d'indoïne R (126).
IV. — 20 % Violet Kryogène 3R, 1 bain.
V. — 25 % Rouge Benzolicht 8 BL, 1 bain.
VI. — 8 % Bleu Hydrone G en pâte (748), 1 bain.
VII. — 8 % Noir Kryogène, 1 bain.
VIII. — 25 % Bleu d'Indanthrène GC en pâte (843) 1 bain.

Laine

I. — 3,15 % Indigotine I (877).
II. — 3,00 % Bleu Patenté A (545).
III. — 3,25 % Amaranthe (168).
IV. — 4,4 % Rouge azoacide B (64).
V. — 5,00 % Violet acide 4R N.
VI. — 2,5 % Rouge Diamine pur F (343), chromaté après
VII. — 4,00 % Vert d'Anthraquinone GXN (864).
VIII. — Indigo pur. (A la dose de I à VII).

(La Commission se réserve le droit de revenir sur la question. Les chiffres indiqués après chaque colorant se rapportent aux tables de SCHULTZ, 5e édition, Berlin).

II a. — Résistance au lavage et à l'ébullition du coton teint, en présence de coton blanc. L'essai se fait de la manière suivante.

A). L'échantillon, tressé avec la même quantité de coton blanc débouilli est traité dans 50 fois son poids de liquide, une demi-heure, à 40°, avec 2 grammes de savon de Marseille par litre d'eau, on la presse dix fois en boule à la main, en le trempant dans la flotte, la sortant et l'exprimant chaque fois. Enfin on lave à l'eau froide et l'on sèche.

B). On fait bouillir une demi-heure à 100° avec 5 grammes de savon de Marseille et 3 grammes de soude calcinée par litre d'eau, on laisse refroidir une demi-heure à 40°, et l'on traite dix fois comme en *A*.

Normes	*Types*
I. Traité d'après *A*; la coloration devient seulement un peu plus claire, le coton blanc est teint.	I. 3 % Benzopurpurine 4B (363) teinte 1 heure au bouillon avec 20 grs de sel de GLAUBER, cristallisé au litre. (L'eau vaporisée au cours de la teinture étant remplacée). Après une heure de teinture, on ajoute encore 20 grs de sel de GLAUBER au litre ; on fait bouillir encore 1/4 d'heure ; on exprime, on lave bien à l'eau froide.
II. Traité d'après *A* : coloration inchangée ; le co-	II. 5 % de Primuline (616) teinte comme en I, puis diazotée et développée

ton blanc pas ou très peu coloré.	au β-naphtol. Finalement on savonne 5 minutes à 35° avec 2 grs de savon de Marseille au litre, et on lave bien.
III. Traité d'après *B* : la coloration notablement plus claire; coton blanc faiblement coloré seulement.	III. 2,5 % Bleu d'Indoine BB (126) sur écheveau nordancé avec 6 % de tannin et 3 % de sel d'antimoine. La teinture se fait une demi-heure à froid par addition de 5 % d'acide acétique ; une demi - heure en chauffant lentement jusqu'à l'ébullition ; on laisse bouillir 1/4 d'heure, on lave et sèche.
IV. Traité d'après *B* : coloration inchangée ; le coton blanc faiblement teint seulement.	VI. 12 % Indone immédiat R conc. (733) ; teint une heure à l'ébullition avec une fois et demie le poids du colorant de sulfure de sodium cristallisé ; 3 grs de soude et 20 grs de sel au litre, l'eau vaporisée étant remplacée. Après une heure de teinture, on rajoute 20 grs de sel au litre, on fait bouillir 1/4 d'heure, on essore, et on lave bien à l'eau froide. Ou bien teinture en indigo teint exactement à la même intensité à la cuve en hydrosulfite en 3 passes avec 10 grs de pâte d'Indigo à 20 % au litre. 10 minutes d'oxydation après chaque passe et bon lavage final.
V. Traité d'après *B* : coloration inchangée ; coton blanc pas ou très peu coloré seulement.	V. Rouge d'alizarine (vieux rouge).

II b. — Résistance au lavage de la laine teinte, en présence de laine et de coton. L'essai se fait de deux manières.

A). On tresse avec chaque fois le même poids de laine zéphyr blanche lavée et de coton blanc débouilli ; on traite un quart d'heure dans 50 fois la quantité d'eau à 40° avec 10 grs de savon de Marseille sans alcali et 0,5 de soude calcinée par litre d'eau ; on malaxe cinq fois à la main ; on essore bien ; on lave, on sèche.

B). La même chose à 80° ; après le traitement à 80° on retire la tresse, on la laisse refroidir 1/4 d'heure, on la malaxe comme précédemment.

Résistance au lavage en présence de laine

I. Traité d'après *A* : forte modification de la coloration ; fort coulage sur le blanc.	I. 2 % Orangé II (145), teint avec 10 % de sel de Glauber cristallisé et 10 % de crème de tartre ; une heure d'ébullition.
III. Traité d'après *A* : aucune modification ou infime de la coloration ; aucun coulage sur le blanc.	III. 2 % Bleu Patenté A (545) teint avec 10 % de sel de Glauber cristallisé 3 % d'acide acétique ; commencé à 40° pour être porté en 20° à l'ébullition, faible ébullition une heure ; après une demi-heure de bouillon, épuiser le bain avec 2 % d'acide sulfurique.
V. Traité d'après *B* : aucune modification ou infime de la coloration ; aucun coulage sur le blanc.	V. 7 % de Noir Palatin au chrome 6B (181) ; teint avec 10 % de sel de Glauber cristallisé ; 3 % d'acide acétique; entrer à 60° ; porter au bouillon en 15 minutes ; épuiser le bain après une demi-heure par 2 % d'acide sulfurique, en additions successives. Refroidir à 70° ; ajouter 2,5 % de chromate de potasse ; maintenir 40 minutes en légère ébullition.

Résistance au lavage en présence de coton

Normes :	*Types :*
I. Traité d'après *A* ; fort coulage sur le blanc.	I. 2 % de chrysophénine G (304), teint avec 10 % de sel de Glauber cristallisé ; entier à 40°, porter au bouillon en 20 minutes, maintenir en faible ébullition une heure ; après 3/4 d'heure d'ébullition, épuiser le bain avec 2 % d'acide acétique.
III. Traité d'après *A*. Aucun coulage sur le blanc.	III. 2 % de Bleu Patenté *A* (545), teint comme précédemment. (Résistance au lavage en présence de laine).
V. Traité d'après *B*. Aucun coulage sur le blanc.	V. 70 % de noir Palatin au chrome 6B, (181), teint comme précédemment.

IIIa. *Résistance à l'eau du coton teint*

On tresse l'échantillon avec du coton blanc débouilli, de la laine zéphyr lavée et de la soie blanche de telle façon qu'il vienne une partie de ma-

tériel blanc entre 2 parties colorées, et qu'il y ait contact direct de chacune avec la couleur. On maintient l'échantillon une heure dans l'eau froide de condensation (20° environ) à 40 fois le poids, on essore et sèche à la température ordinaire.

Normes :	*Types :*
I. Par un seul traitement la coloration devient un peu plus claire, et il y a coulage sur le matériel blanc.	I. 2 % de chrysophénine G (304) teint comme en 2 à I.
III. Par un seul traitement, ni la coloration ni le matériel blanc ne changent.	III. 2 % Jaune chloramine C (617), teint comme le précédent.
V. Par trois traitements successifs (chaque fois avec de l'eau fraîche) ni la coloration ni le matériel blanc ne changent.	V. 8 % Carbone immédiat B (720), teint comme en 2 a IV.

Résistance à l'eau de la laine teinte

Essai comme en 3a, mais durant 12 heures

Normes :	*Types :*
I. Par un seul traitement la coloration change ou s'éclaircit, le matériel blanc se colore.	I. 2 % Azojaune (141), teint une heure à l'ébullition avec addition de 10 % de sel de Glauber, 10% de crème de tartre.
III. Par un seul traitement, coloration inchangée, aucun coulage sur le matériel blanc.	III. 2 % de Bleu Patenté A (545), teint comme en 2 b.
V. Par trois traitements successifs (chaque fois avec de l'eau fraîche), coloration inchangée, coulage nul ou infime sur le matériel blanc.	V. 7 % Noir Palatin au chrome 6 B (181), teint comme en 2 b.

IV *Solidité au frottement (Pour toutes les teintures)*

On frotte 10 fois fortement la teinture avec l'index recouvert de chiffons de coton blanc non apprêtés. On opère sur 10 cm². On n'a pas établi de normes.

V a. *Résistance au repassage du coton*

La teinture est recouverte d'un chiffon de coton double, épais, blanc, non apprêté, humidifié à 100 % avec de l'eau de condensation, et l'on repasse avec un fer assez chaud pour qu'un fil de laine commence à roussir sous la même pression. On repasse jusqu'à ce que le chiffon humide soit complètement séché. Il faut immédiatement comparer la teinture encore chaude avec les parties voisines non repassées pour établir la variation de sa teinte.

Normes :	*Types :*
I. Coloration fortement modifiée. La couleur coule sur le coton.	I. 1,5 % de Bleu méthylène B (659), teint dans 20 fois la quantité d'eau de condensation avec addition de 2 % d'acide acétique, sur la marchandise mordancée avec 6 % de tannin et 3 % de sel d'antimoine. On teint une heure et demie comme dans le cas des colorants basiques, on essore, on lave bien.
III. Coloration un peu modifiée. Pas de coulage sur le coton.	III. 1 % Benzopurpurine 4 B (363), teint comme en 2 a.
V. Coloration non modifiée, pas de coulage.	V. 1 % de Jaune chloramine C (617), teint comme en 2 a I.

V b. *Résistance au repassage de la laine teinte*

Le comport de la teinture en présence de coton humide sera constaté dans l'essai de résistance à la sueur. Le repassage doit être ainsi conduit : la teinture est pressée 10 secondes avec un fer assez chaud pour ne plus roussir presque un fil blanc de laine. La modification de la coloration s'observe aux endroits repassés par comparaison avec les parties voisines non repassées.

Normes :	*Types :*
I. Coloration fortement modifiée ; la nuance ne revient pas ou peu par le refroidissement.	I. 2 % Fuchsine S (424), teint avec 10 % de sel de Glauber cristallisé, 10 % de crème de tartre pendant une heure à l'ébullition.
III. Coloration assez fortement modifiée, la nuance revenant bientôt au refroidissement.	III. 2 % Amaranthe (168), teinte avec 10 % de sel de Glauber crist, 10 % de crème de tartre ; commencer à 60°, porter au bouillon en 20 minutes, bouillir une heure.
V. Aucune modification de la coloration.	V. 2 % Tartrazine (23), teint avec 10 % de sel Glauber crist., 10 % de crème de tartre, 1 heure à l'ébullition.

VI. *Résistance au soufre du coton et de la laine teints*

L'essai, tressé avec la même quantité de laine zéphyr lavée, est introduit dans une solution de savon de Marseille à 5 grs par litre, à la température ordinaire, puis tordu. On laisse 12 heures dans une chambre remplie d'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre, on lave ensuite à l'eau froide, on essore, on sèche.

Résistance au soufre du coton teint

Normes :	*Types :*
I. Coloration modifiée; laine blanche teinte.	I. 1 % Fuchsine Diamant (512), sur mordant tannin-antimoine teint comme pour le bleu méthylène en 5 a.
III. Coloration seulement partiellement modifiée ; laine blanche non teinte.	III. 1 % Noir Colombia F extra (463), teint comme en 2 a 1.
V. Coloration et laine blanche non modifiées.	V. 1 % Noir Diamine B H (333), teint, diazoté et développé au β-naphtol comme indiqué en 2 a pour la Primuline.

Résistance au soufre de la laine teinte

Normes :	*Types :*
I. Modification assez forte de la coloration, coulage nul ou très faible sur la laine blanche.	I. 2 % Ecarlate diamine B (319), teint comme en 2 b 1.
III. Légère modification de la coloration, coulage nul ou partiel sur la laine blanche.	III. 2 % Walkrot G (293), (Rouge foulon), teint avec 10 % de sel de Glauber crist., 2 % d'acide acétique ; commencer à 30°, porter au bouillon en 20 à 30 minutes, maintenir une heure en faible ébullition ; épuiser après trois quarts d'heure d'ébullition le bain avec 3 % d'acide acétique.
V. Aucune modification de la coloration ; coulage nul ou infime sur la laine blanche.	V. 2 % Ecarlate Palatin A (81) ; teint avec 10 % de sel de Glauber crist., 10 % de crème de tartre ; commencer à 60°; porter au bouillon en 20 minutes, maintenir une heure.

VII a. *Résistance à la sueur du coton teint*

L'essai doit être ainsi conduit : L'échantillon tressé avec la même quantité de coton blanc débouilli est plongé 10 minutes dans une solution chaude à 80°, contenant par litre d'eau de condensation 5 ccm. d'acétate neutre d'ammoniaque (commercial à 30 % et 7°5 Bé), on sèche sans laver.

Normes :	*Types :*
I. La coloration devient plus claire ; le coton blanc se colore fortement.	I. 1 % de Chrysophénine G (304), teint comme en 2 a I.
III. Coloration inchangée ; coton blanc teint.	III. 1 % Noir Diamine B H (333), teint directement comme plus haut.
V. La coloration ni le coton blanc ne se modifient.	III. 20 % Bleu d'Indanthrène RS en pâte (638).

VII b. *Résistance à la sueur de la teinte*

Il y a deux méthodes d'essai : 1) Par touche avec une solution de sel de cuisine ; 2) Par traitement à l'acétate d'ammoniaque.

1) Essai avec la solution de sel. On touche la teinture avec une solution de 100 grs de sel de cuisine par litre d'eau distillée, on laisse sécher à la température ordinaire et l'on brosse.

Normes :	*Types :*
I. Forte modification de la coloration.	I. 2 % d'Amaranthe (168), teinte avec 10 % de sel de Glauber crist., 10 % de crème de tartre ; entrer à 60°, porter en 20 minutes à l'ébullition, maintenir une heure.
III. La coloration est assez fortement modifiée.	III. 2 % Vert pour laine S (566), teint avec 10 % de sel de Glauber cryst., 10 % de crème de tartre, bouillon une heure.
V. Aucune modification de la coloration.	V. 2 % Crocéine brillante 3 B (227), teinte avec 10 % de sel de Glauber crystallisé, 10 % de crème de tartre ; entrer à 60°, porter au bouillon en 20 minutes, le maintenir une heure.

2) Essai à l'acétate d'ammoniaque. On le fait comme pour le coton, mais on tresse la teinture sur laine avec chaque fois son poids de laine zéphyr lavée et de coton blanc débouilli.

Normes :	*Types :*
I. Coloration pas ou très faiblement modifiée ; laine et coton colorés.	I. 2 % Azojaune (141), teint comme en 3 b.
III. Coloration non modifiée, laine faiblement teinte, coton pas du tout.	III. 2 % Amaranthe (168), teint comme en 5 b.
V. Coloration non modifiée ; laine et coton blanc non teint.	V. 7 % Noir Palatin au chrome 6 B (181), teint comme en 2 b.

VIII. *Résistance aux alcalis (Boue et poussières des rues) de la laine et du coton teints*

Réactif : 10 grs de chaux vive et 10 grs d'ammoniaque à 24 % mélangés par litre. On imprègne la teinture, on l'essore, on la sèche sans laver à la température ordinaire, on brosse.

Laine

Normes :	*Types :*
I. Fort changement.	I. 2 % Bleu à l'eau (539), teint avec 10 % de crè-

	me de tartre ; commencer à 60° ; porter au bouillon en 20 minutes, maintenir 3/4 d'heure.
III. Modification assez forte de la coloration.	III. 2 % d'Amaranthe (168), teint comme en 5 b.
V. Aucune modification.	V. 7 % Noir Palatin au chrome 6 B (181), teint comme en 2 b.

Coton

I. Fort changement.	I. 1,5 % de Vert Malachite conc. (495), teint sur mordant tannin-antimoine comme en 5 a I.
III. Modification assez forte de la coloration.	III. 1 % Noir direct intense E extra (463), teint comme en 2 a I.
V. Aucune modification de la coloration.	V. 8 % de Noir diamine B H (333), comme en 2 a II.

IX a. *Résistance à l'ébullition acide du coton teint*

La teinture est tressée avec la même quantité de laine zéphyr lavée, et la même quantité de coton blanc débouilli ; on fait bouillir une heure avec 10 % de crème de tartre en poids de la matière, et 40 fois la quantité d'eau ; on lave bien à l'eau froide, on exprime, on sèche.

Normes :	*Types :*
I. Coloration seulement un peu plus claire ; laine blanche teinte.	I. 2 % Jaune chloramine C (617), teint comme en 2 a I.
III. Coloration peu ou pas modifiée ; laine blanche faiblement teinte seulement .	III. 3 % Primuline (616) développée au β-naphtol, teint comme en 2 a.
V. Coloration inchangée ; laine et coton non teints.	V. 8 % Carbone immédiat B (720), teint comme en 2 a IV.

IX b. *Résistance à l'ébullition acide de la laine teinte*

La teinture tressée avec de la laine zéphyr est manœuvrée à 90-92° pendant une heure et demie dans 70 fois son poids de flotte contenant par litre d'eau distillée 2,5 de crème de tartre, puis on lave et sèche.

Normes :	*Types :*
I. Coloration très peu changée ; laine blanche teinte.	I. 2 % Jaune au chrome D (177), teint avec 10 % de sel de Glauber crist., 3 % d'acide acétique ; entrer à 60°, monter au bouillon en 15 minutes, épuiser le bain après une demi-heure d'ébullition par addition de 2 % d'acide sulfurique; refroidir à 70°, ajouter 1,25 % de chromate de potasse ; faire bouillir encore légèrement 30 minutes.
III. Coloration inchangée ; laine blanche, teinte légèrement seulement.	III. 2 % Ecarlate Diamine B (319), teint comme en 2 b I.
V. Coloration inchangée ; laine blanche pas ou très peu teinte.	V. 6 % Noir d'alizarine WX extra en pâte (774), teint avec 10 % de sel de Glauber crist., 5 % d'acide acétique ; entrer à 60°, porter au bouillon en 20 minutes; ajouter 5 % d'acide acétique après une demi-heure d'ébullition. Après encore 20 minutes de bouillon, refroidir à 70°, ajouter 2 % de chromate de potasse, laisser bouillir faiblement 40 minutes.

X. *Résistance aux acides du coton teint*

La teinture est touchée avec des acides minéraux (acide sulfurique à 10 %) et des acides organiques (acide acétique à 30 %) ; les modifications de nuance s'observent par comparaison avec une partie touchée à l'eau.

Normes :	
I. Modification forte avec les acides minéraux, faible seulement avec les acides organiques.	I. 3 % Ecarlate Diamine B (319).
III. Modification forte avec les acides minéraux nulle avec les acides organiques .	III. 0,5 % Chrysophénine G (304).
V. Aucune modification ni avec les acides minéraux, ni avec les acides organiques.	V. 20 % Bleu d'Indanthrène R S en pâte (838).

XI. *Résistance au lessivage du coton brut*

(La commission se réserve de revenir sur ce point)

Le coton teint est traité avec le même poids de coton non blanchi et non teint. L'essai peut se pratiquer de deux façons :

A. — Lessivage dans une cuve à arrosage avec 7,5 % de soude calcinée, 0,5 % de savon de Marseille et 1 % de Ludigol calculés en poids de la matière. Rapport du liquide 1 : 5. Durée, 6 heures.

B. — Le même essai sans addition de Ludigol.

Normes :	*Types :*
I. Entièrement détruit à l'essai A.	I. Rouge Congo.

II. Presque entièrement détruit à l'essai A.	II. Bleu méthylène B.
III. Assez forte modification à l'essai A, mais encore employable.	III. Indigo.
IV. Supporte l'essai A.	IV. Orange Hélindone R (913).
V. Supporte l'essai B.	V. Rouge turc (vieux rouge).

XII. *Résistance au chlore du coton teint*

L'échantillon tressé avec la même quantité de coton blanc débouilli est plongé dans l'eau chaude, puis une heure à 15° dans un bain fraîchement préparé d'hypochlorite de chaux, à 1° de chlore actif au litre (solution de chlorure de chaux à 5° Bé étendue dans le rapport 1 : 20 et ajustée) ; ou bien d'hypochlorite de soude (1) à environ 1 gr. de chlore actif au litre et ne contenant pas plus de 0,3 gr. de soude au litre ; on lave, on acide, on relave, on essore, on sèche.

Normes :	*Types :*
I. Coloration plus claire avec l'hypochlorite de soude; coulage sur le coton blanc. Coloration beaucoup plus claire avec l'hypochlorite de chaux, coulage sur le coton	I. 1 % Bleu méthylène B (659) sur mordant tannin antimoine, comme en 5 a.
II. Coloration modifiée avec l'hypochlorite de soude; mais pas de coulage sur le coton blanc. Avec l'hypochlorite de chaux, forte modification de la teinte, pas de coulage sur le coton.	II. 6 % Olive d'indanthrène G en poudre (791), teint dans 20 fois la quantité d'eau de condensation avec 5 fois la quantité de lessive de soude à 40° Bé et 2 fois et demie la quantité d'hydrosulfite en poids de colorant, pendant une demi-heure à 60° ; essorer et bien laver.
III. Coloration seulement un peu éclaircie avec l'hypochlorite de soude ; pas de coulage sur le coton blanc. Coloration beaucoup plus claire avec l'hypochlorite de chaux . pas de coulage sur le coton blanc.	III. Teinture en Indigo à la même intensité que 3 % de bleu pur diamine FFB,, teint comme en 2 a I.
IV. Coloration non modifiée avec l'hypochlorite de soude ; pas de coulage sur le coton blanc. Coloration sensiblement plus claire avec l'hypochlorite de chaux ; pas de coulage.	IV. 10 % Bleu hydrone G en pâte à 20 % (748), teint avec la moitié en poids du colorant de lessive de soude à 40° Bé et la moitié d'hydrosulfite. Opérer pour le reste comme pour l'olive d'indanthrène II.
V. Coloration inchangée avec les hypochlorites de soude et de chaux ; pas de coulage sur le coton blanc.	V. Teinture normale en vieux rouge turc.

(1) Préparation de l'hypochlorite de soude : 100 grs de chlorure de chaux à 33 % sont empâtés avec 400 cc. d'eau ; on dissout d'autre part 60 grs de soude calcinée dans 100 cc. d'eau bouillante ; on ajoute 100 cc. d'eau froide ; on mélange à la pâte de chlorure de chaux, on agite une demi-heure, on laisse reposer. On décante. précipite le restant de la chaux par 2 grs de soude ; on laisse reposer ; on emploie la solution claire.

XIII. *Résistance au mercerisage du coton teint*

La teinture est cousue sur un tissu de coton blanchi non apprêté, introduite cinq minutes dans la lessive de soude froide à 30° Bé, lavée, acidée, lavée à fond et séchée.

Normes :	*Types :*
I. Coloration modifiée au minimum ; coulage léger sur le coton blanc.	I. 4 % de Primuline (616), développée au β-naphtol, préparé comme en 2 a.
III. Coloration non modifiée ; le coton blanc n'est teint que très faiblement.	III. 1 % Jaune chloramine C (617), préparé comme en 2 a I.
V. Coloration inchangée; coton blanc pas teint.	V. 8 % Carbone immédiat B (730), teint comme en 2 a IV.

XIV. *Résistance au blanchiment de la laine teinte*

La teinture faite sur tissu léger de laine est piquée de fils blancs de coton, de laine et de soie et blanchie à l'eau oxygénée. Le bain de blanchiment est préparé avec 100 parties d'eau distillée et 20 parties d'eau oxygénée à 10 ou 12 volumes ; la solution est rendue légèrement alcaline par l'ammoniaque. Le bain doit rester faiblement alcalin pendant le traitement (le vérifier au papier Congo). On introduit l'essai dans le bain chauffé à 45°-50° (40 à 50 fois en liquide le poids de l'essai) et on laisse séjourner 12 heures dans le bain se refroidissant ; il faut veiller à maintenir l'essai sous la flotte ; il faut éviter une forte agitation. On lave alors et on sèche.

Normes :	*Types :*
I. La coloration n'est pas modifiée ou très légèrement, mais il y a coulage sur la laine la soie et le coton.	I. 2 % Azojaune (141), teint comme en 3 b.
II. La coloration devient plus claire, et coule peu sur la soie, la laine et le coton.	II. 2 % Bleu Patenté *A* (545) teint comme en 2 b.
III. La coloration devient plus claire, mais ne coule pas sur la laine, la soie et le coton.	III. 2 % Jaune pur (Echtgelb) (137) ; teint comme indiqué pour l'azojaune en 3 b.

IV. La coloration n'est pas ou très peu modifiée ; elle ne coule pas sur la laine, mais un peu sur la soie et sur le coton.	IV. 2 % Chrysophénine G (304) ; teint comme en 2 T.
V. La coloration n'est pas ou très peu modifiée, et ne coule pas ou fort peu sur la laine, le coton et la soie.	V. 2 % Sulfonecyanine GR extra (257) ; teint avec 20 % de sel de GLAUBER et 50 % d'acétate d'ammoniaque ; entrer à 40°, porter à 80-90° en une demi-heure, teindre à cette température environ 3/4 d'heure.

XV. *Résistance au foulonnage de la laine teinte*

L'essai se fait d'après deux méthodes :

I) Foulonnage neutre. On tresse la teinture avec la même quantité de laine et de coton blanc, puis on traite à 30° dans 40 fois le poids de flotte à 20 grs de savon de Marseille par litre d'eau distillée. L'essai est alors bien foulonné à la main, puis remis 2 heures, de nouveau pressé, et lavé et séché.

B). Foulonnage alcalin. On traite comme en A, mais à 40° ; la flotte contient 20 grs de savon de Marseille et 5 grs de soude par litre d'eau distillée.

En présence de laine blanche

Normes :	*Types :*
I. Traité d'après A ; modification visible de la coloration, fort coulage sur la laine blanche.	I. 2 % Azojaune (141) ; teint comme en 3 b.
II. Traité d'après *A* : faible modification de la coloration, léger coulage sur la laine blanche.	II. 2 % Pouceau RR (82) ; teint comme pour l'orangé II en 2 b.
III. Traité d'après *B* : modication nulle ou très faible de la coloration : aucun coulage sur la laine blanche.	III. 6 % de Noir sulfonecyanine 2B (265) ; teint comme en 14 IV.
IV. Traités d'après *B* : modification nulle ou très minime de la coloration ; léger coulage sur la laine blanche.	IV. 2 % Jaune de chrome D (177) ; teint comme en 9 b.
V. Traité d'après *B* : modification nulle ou à peine sensible de la coloration ; aucun coulage sur la laine blanche.	V. 7 % de noir anthracène au chrome P extra (185) ; teint comme en 2 b V.

En présence de coton blanc

I. Fort coulage sur le coton blanc.	I. 2 % Ecarlate diamine B (319), comme en 2 b I.
II. Léger coulage sur coton blanc.	II. 2 % Pouceau RR (82) ; teint comme pour l'orangé II en 2 b.
III. Aucun coulage sur coton blanc.	III. 6 % Noir sulfonecyanine 2 B (265) ; teint comme en 14, IV.
IV. Léger coulage sur coton blanc .	IV. 5 % Noir Diamant F (277) ; chromaté ensuite avec 1,5 % de chromate de potasse, puis teint comme en 2 b V.
V. Aucun coulage sur coton blanc.	V. 7 % Noir Diamant P V (157) ; teint comme en 2 b V.

XVI. *Résistance au carbonisage (Laine)*

L'essai est trempé une demi-heure dans l'acide sulfurique à 5° Bé ; on ramène par expression à 100 % d'humidité, on sèche une heure à 80°. On lave l'essai un quart d'heure avec 200 fois la quantité d'eau distillée, on presse, on neutralise 1/4 d'heure dans 200 fois la quantité de soude à 2 : 1000. La neutralisation est suivie d'un lavage soigneux à l'eau, jusqu'à réaction neutre au papier lackmus.

Normes :	*Types :*
I. Forte modification de la coloration .	2 % Rouge d'alizarine W (780) en poudre, teint sur laine mordancé avec 3 % de chromate de potasse et 2 1/2 % de crème de tartre ; on teint en bain par addition de 2 % d'acide acétique ; on entre à 30°, ou porte au bouillon en 30 minutes et on maintient 1 heure et demie.
III. Faible modification de la coloration .	III. 2 % Orangé IV (139) ; teint avec 10 % de sel de GLAUBER crist. et 10 % de crème de tartre ; 1 heure au bouillon.
V. Modification nulle ou très minime de la coloration.	V. 2 % d'Ecarlate Palatin A (81) ; teint avec 10 % de sel de GLAUBER, crist. 10 % de crème de tartre ; entrer à 60° porter au bouillon en 20 minutes, le maintenir une heure.

XVII. *Résistance au Potting de la laine teinte*

L'essai se fait de deux façons ;

4. La teinture est tressée avec la même quantité de laine blanche et de coton et manœuvrée deux

heures dans 60 fois son poids d'eau distillée à 90°, puis on lave et sèche.

B. Comme en A, avec de l'eau distillée, contenant 1 gr. de savon de Marseille au litre.

Normes :	*Types :*
I.	I.
Traité d'après *A* ; la teinture est modifiée ; la laine ou le coton blanc sont fortement colorés.	2 % de Bleu Patenté *A* (545) ; teint comme en 2 b.
III.	III.
Traité d'après *A* ; la teinture n'est pas modifiée ou très partiellement ; la laine et le coton blanc sont légèrement colorés.	5 % Noir Diamant F (277) ; teint comme en 2 b, V, puis chromaté avec 1,5 % de chromate de potasse.
V.	V.
Traité d'après *A* ; modification nulle ou seulement minime de la coloration ; aucun coulage sur la laine et le coton blanc.	7 % Noir d'Alizarine W X extra, teint comme en 2 b, V.

XVIII. *Résistance au décatissage de la laine teinte*

Il y a deux méthodes d'essai :

A. On enroule l'essai sur un cylindre de décatissage on vaporise 5 minutes en appareil fermé à une atmosphère de pression.

B. Le même, dix minutes, à 2,5 atmosphères de pression.

Normes :	*Types :*
I.	
Traité d'après *A* : modification assez forte de la coloration.	2 % Sulfone cyanine 6R extra (257) ; teint comme indiqué en 14, V.
III.	III.
Traité d'après *A* ; aucune modification de la coloration.	2 % de Crocéine A Z (225) ; teint comme indiqué en 7 b pour la Crocéine brillante.
V.	V.
Traité d'après *B* ; aucune modification de la coloration.	9 % de Noir Naphtol 6B (269) ; teint avec 10 % de crème de tartre. Commencer à 40°, porter au bouillon en 30 minutes, faire bouillir une heure faiblement.

XIX. *Résistance à l'eau de mer de la laine teinte*

La teinture est tressée avec la même quantité de laine blanche, plongée 24 heures dans 40 fois son poids de flotte à 30 grammes de sel de cuisine et 6 grs de chlorure de calcium (anhydre) au litre, puis séchée sans laver.

Normes :	*Types :*
I.	I.
Coloration modifiée peu seulement ; fort coulage sur la laine blanche.	2 % Chrysoïne (143) ; teint comme en 3 b, I.
III.	III.
Coloration pas ou très faiblement modifiée ; assez fort coulage sur la laine blanche.	2 % Cyanol extra (546) ; teint comme en 2 T, III.
V.	V.
Coloration inchangée ; laine blanche non coulée.	6 % Noir sulfonecyanine (265) ; teint comme en 14, V.

Berlin, Décembre 1913.

P. Huchet.

OBTENTION A L'ETAT COLLOIDAL DES COLORANTS INDIGOTIQUES ET THIOINDIGOTIQUES

Cette question a donné lieu à de nombreuses recherches, ce qui prouve son intérêt et aussi une certaine difficulté d'arriver à une solution satisfaisante.

Dans un récent brevet, la Badische anilin & Soda-Fabrik expose qu'on peut obtenir les colorants de la série indigotique et thioindigotique sous une forme colloïdale, soluble dans l'eau, qui n'est plus retenue par aucun filtre, si l'on oxyde leurs leucodérivés par un courant d'air (ou d'un autre gaz renfermant de l'oxygène) en présence de solutions résiduelles de la cellulose sulfitique ou d'acides sulfoniques ou carboxyliques de la série aromatique, à froid et assez lentement pour que le colorant formé par oxydation ne soit pas précipité. Commes acides sulfoniques aromatiques, on peut utiliser notamment les acides sulfoniques benzylaminés, puis les acides phénolsulfoniques et les produits de condensation que fournissent ces derniers soit seuls soit sous addition de formaldéhyde ou d'autres composés — voir par exemple les brevets français n°s 451.876, 451.877 et 443.730 — ainsi que d'autres acides sulfoniques aromatiques amorphes solubles dans l'eau, qui ne renferment pas d'hydroxyle phénolique, par exemple les dérivés sulfoconjugués des produits de condensation de la naphtaline avec la formaldéhyde qu'on peut obtenir selon le brevet français demandé le 30 juillet 1913 sous le numéro provisoire 53.683, etc. Un mode opératoire avantageux consiste à faire couler une cuve diluée d'indigo ou d'un colorant analogue, lentement et en agitant bien, dans une solution résiduelle de la cellulose sulfitique ou dans une dissolution d'un autre des substances mentionnées ci-dessus, dans laquelle on fait en même temps barboter de l'air.

Les produits ainsi obtenus renferment le colorant à un état de division tel qu'il ne pouvait être réalisé jusqu'à présent. Ils n'ont aucune tendance à laisser déposer le colorant. On peut évaporer la solution ou précipiter le colorant de façon appropriée, sans qu'il perde la faculté de se dissoudre

dans l'eau. Par ces propriétés les nouveaux produits différents essentiellement des colorants finement divisés, mais non solubles, qu'on obtient en oxydant les leucodérivés de colorants indigotiques en présence de certaines substances nommées ci-dessus, mais sans observer les précautions indiquées (oxydation lente et à froid).

Voici à titre d'exemple, une façon d'opérer :

On fait couler, pendant une durée de 48 heures, à la température ambiante et en agitant, 60 kg d'une solution à 10 % de sel sodique de l'indigo blanc (correspondant à 6 kg d'indigotine) dans 30 litres de solution résiduelle de la cellulose sulfitique renfermant 2,500 gr. de matières fixes, dans laquelle on fait barboter en même temps un faible courant d'air.

On peut évaporer la solution obtenue, après l'avoir au besoin filtrée et débarrassée des sels, etc., de façon appropriée, par exemple par dialyse ; on peut aussi séparer l'indigo de la solution, par exemple en le précipitant par un acide, sans qu'il perde la faculté de se dissoudre dans l'eau.

Au lieu d'une solution alcaline d'indigo blanc, on peut utiliser de la même manière une solution alcaline d'indoxyle.

Voici un autre exemple :

On fait couler, en 24 heures 40 kg d'une solution de 5 % de sel sodique de l'indigo blanc dibromé (préparée à portir de 2 kg de dibromindigo) dans 30 litres de solution résiduelle de la cellulose sulfitique renfermant 1.200 gr. de matières fixes, et oxyder de la façon décrite à l'exemple 1. Après filtration au calicot, la solution obtenue est acidulée par l'acide sulfurique étendu et le précipité recueilli sur un filtre en feutre. Il est avantageux de purifier le colorant, après un court lavage sur le filtre, en le traitant pendant plusieurs jours par l'eau chaude dans un dialyseur. La solution bleu-foncé ainsi purifiée peut être évaporée à siccité. On obtient ainsi une poudre bleue, soluble dans l'eau en bleu foncé.

NOUVELLES COULEURS ET FORMULES D'APPLICATION

Bleu aldéhyde diamine B

(*L. Cassella & Cie*)

(*Ech. nos* 96 *et* 97)

Ce colorant est recommandé pour l'obtention, sur coton de nuances solides au lavage et se laissant bien renger par l'hyraldite C extra.

Pour les articles mi-laine et pour la laine renaissance, la laine se colore moins que le coton même ou bouillon ; aussi on peut employer en combinaison avec le *Bleu aldéhyde diamine B,* les colorants pour laine montant en bain neutre. La solidité à la lumière est modérée, la solidité au lavage, après traitement à la formaldéhyde est bonne, les témoins blancs sont à peine colorés.

L'acide acétique à 50 % fait virer légèrement la nuance en rouge ; les teintures supportent bien le soufrage normal.

On teint le coton en présence de 1 à 2 % carbonate de sodium et 5 à 20 % sulfate de sodium sec ou du sel marin.

Après teinture, on rince puis on traite 20 à 30 minutes à 70-80° C. dans un bain contenant 3 % formaldéhyde puis on rince à nouveau.

Pour obtenir une meilleure fixation, on peut ajouter, à la formaldéhyde, 1 à 2 % bichromate de potassium.

La mi-laine se teint d'après le procédé habituel en un seul bain. Si l'on teint d'abord le coton on ajoute au bain ½ gr. par litre de carbonate de sodium.

Bleus foulon brillants FF et FG

(*L. Cassella & Cie*)

(*Ech. nos* 94, 95, 98 *et* 99)

Les qualités de ces colorants pour laine sont les mêmes que celle de l'ancienne marque *B* (voir *Rev. gén. mat. color.* t. 9, p. 194), mais leur nuance est beaucoup plus vive. Celle du *bleu FF* correspond à celle de l'ancien bleu B, celle du *bleu FG* est plus verdâtre.

L'emploi des nouveaux bleus est recommandé pour la teinture des filés de laine, ruban de laine peignée et laine en bourre ; ils conviennent aussi pour obtenir sur tissu de laine, des bleus pour drapeaux solides à l'eau.

Avec les tissus laine et soie, les deux fibres sont teintes uniformément ; la laine des tissus laine et coton peut être teinte en bain neutre.

Les *bleus foulons brillants FF* et *FG* peuvent être combinés avec les colorants acides solides au foulon et avec des couleurs au chrome.

La solidité au lavage, au soufre, au carbonisage et au décatissage est bonne. la solidité à la lumière est modérée.

On teint en présence de 10 ½ sulfate de sodium et de 3 à 5 % acétique, en commençant à 50° C. On monte au bouillon en une demi-heure, et après une nouvelle demi-heure, on épuise le bain par une nouvelle addition d'acétique ou de sulfurique. La soie se teint sur bain de savon de grès coupé à l'acide acétique.

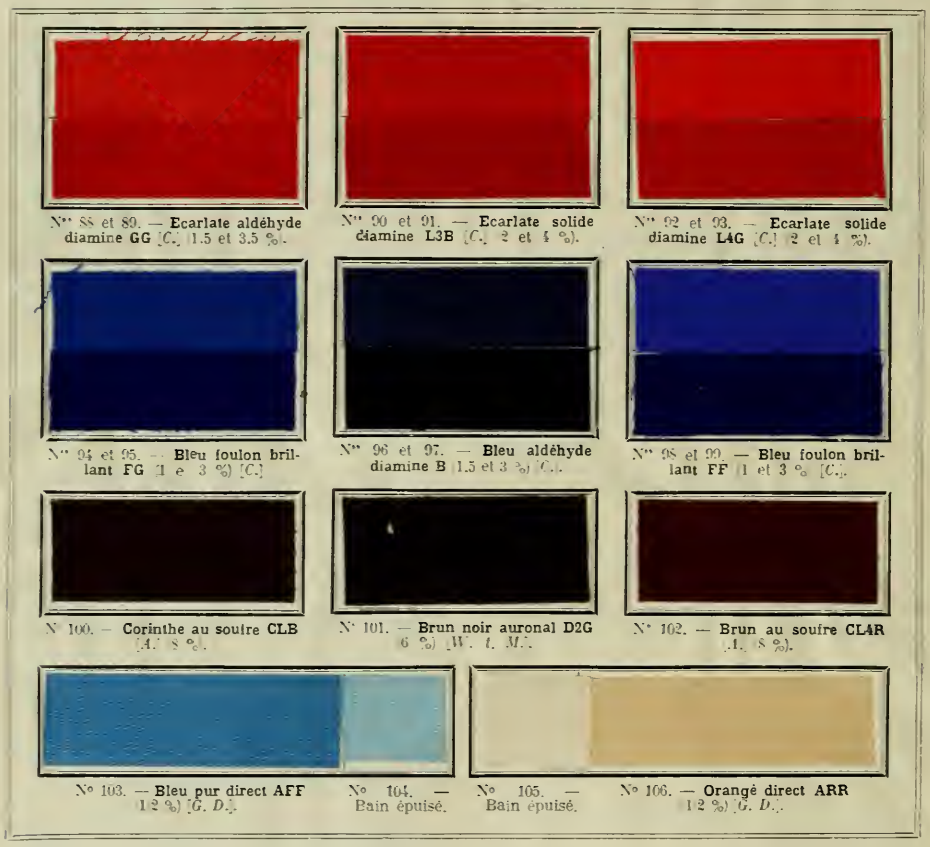
Brun au soufre CL4R

(*Act. Gesell. f. Anilin-fabrik*)

(*Ech. n°* 102)

Ce colorant se distingue des autres colorants au soufre par une bonne solidité au chlore qui ne les détruit pas, il fait pâlir seulement leur nuance ; la solidité à la lumière, à l'air et au lavage est très bonne, la solidité aux autres agents est bonne.

Pour teindre on emploie des récipients en bois, en fer, en plomb ou en nickel ; les récipients et appareils en cuivre, laiton ou bronze doivent absolument être écartés, en raison de l'action corrosive qu'exerce sur ces métaux le sulfure de sodium nécessaire à la teinture.



	1er bain Volume d'eau 1 m. 20.	Bains courants :
Colorant	: 8 à 10 % pour tons d'intensité moyenne.	: pour les teintures moyennes environ 2/3 de la quantité employée en 1er bain.
Huile pour rouge turc	: environ 1 ccm par litre de bain.	: environ 1 ccm par litre d'eau à rajouter au bain.
Sulfure de sodium conc.	: 1 fois ½ le poids du colorant (un excès n'est jamais nuisible).	: même quantité que de colorant.
Carbonate de soude calciné	: 2 gr. 5 par litre de bain.	: 2 gr. 5 par litre d'eau à rajouter au bain.
Sulfate de soude crist.	: 60 gr. par litre d'eau pour des tons moyens ou pleins ; pour la teinture de tons clairs, il est bon de réduire la proportion à 10-30 gr. par litre d'eau. Pour des tons tout à fait clairs le meilleur est de supprimer toute addition de sel. On diminue également la proportion de sel, si l'on emploie un bain court, comme par exemple dans la teinture sur jigger.	n'en ajouter qu'autant que la densité du bain est inférieure à celle du premier bain.

On porte le bain à l'ébullition avec les quantités voulues de soude et de sulfure de sodium. On délaie le colorant avec l'huile pour rouge turc et un peu d'eau chaude, on l'ajoute ensuite au bain, que l'on fait bouillir quelques minutes. Enfin on introduit le sulfate de soude. On teint une heure environ à 90-95° C.

La teinture achevée, on essore, suspend les teintures ½ heure, rince, savonne s'il y a lieu, et sèche. Si l'on teint ses filés, il est à recommander de ne pas dissoudre au préalable le colorant avec le sulfure de sodium, parce qu'il pourrait se prendre en grumeaux.

Pour la teinture sur appareils on procède comme ci-dessus. A la fin de l'opération, l'excédent de bain est pompé dans le réservoir, on rince alors avec soin (2 fois à froid et une fois à tiède), jusqu'à ce que l'eau de rinçage coule complètement incolore. La marchandise est ensuite traitée avec 1 à 2 % de perborate de soude (par rapport à son poids) 1/4 d'heure environ à 50° C., essorée et séchée.

Un traitement des teintures directes avec un sel métallique n'améliore pas d'une façon notable leur solidité.

Brun noir auronal D2G conc.

(*Chem. fab. v. Weiler ter Meer*)

(*Ech. n°* 101)

La solubilité de ce nouveau colorant est meilleure que celle de l'ancienne marque *DG*, la nuance est moins terne et moins rougeâtre. Les tons obtenus sont particulièrement khaki et mode.

La solidité aux alcalis, aux acides et au lavages est très bonne ; à la lumière elle est bonne, un traitement au sulfate de cuivre l'augmente encore.

On teint avec les quantités suivantes de produit :

	Cuve		Jigger		Appareil	
	1r bain	Bain courant	1r bain	Bain courant	1r bain	Bain courant
Colorant	10—16 %	6—9 %	8—14 %	5—8 %	8—14 %	6—9 %
Sulfure de sodium crist.	10—16 %	4—6 %	8—14 %	5—8 %	8—14 %	4—6 %
Carbonate de soude calc.	3 gr. par lit.	1 %	5—10 » par lit.	1 %	3 gr. par lit.	1 %
Sel.	20—30 »	4—8 %	3 gr.	0—3 %	10—20 »	3—6 %

Corinthe au soufre CLB

(*Act. Gesell. f. Anilin. fabrik*).

(*Ech. n°* 100)

Les propriétés et le mode de teinture du colorant sont ceux du *Brun au soufre* CL4R.

La solidité au chlore est encore meilleure que celle du brun.

Ecarlate aldehyde diamine GG

(*L. Cassella et C°*

(*Ech. n°s* 88 *et* 89)

Par un traitement à la formaldéhyde, ce colorant fournit sur coton, une teinture solide au lavage et aux acides ; les temoins blancs de coton ne sont pas colorées par les teintes claires et le sont très peu par les teintes foncées.

Les nuances sont rangées en blanc un peu jaunâtre, par l'hyraldite, il faut azurer.

Avec les articles mi-laine, le coton se teint fortement, avant la laine et comme la nuance résiste au bouillon acide, on peut teindre ensuite la laine en bain acide.

Pour teindre le coton on dissout le colorant sans dépasser 70 à 80° C ; et l'ajoute au bain renfermant 0,5 % de carbonate de sodium sec et 5 à 40 % de sulfate de sodium sec. On rince et traite la teinture avec 3 % de formaldéhyde pendant 20 à 30 minutes à chaud ou amener à l'ébullition.

Avec la mi-laine, le bain renferme 20 gr. sulfate de soude cristallisé par litre ; on teint à 95-98° C ; si l'on désire couvrir seulement le coton on ne dépassera pas 50 à 60° C. On rince et traite à la formaldéhyde.

Ecarlate solide diamine L4G et L3B

(*L. Cassella et C°*)

(*Ech. N°s* 90, 91, 92 *et* 93)

La solidité à la lumière de ces nouveaux colorants est supérieure à celle des anciens écarlates solides diamines. La solidité au lavage est satisfaisante, les temoins blancs sont un peu colorés avec les nuances foncées.

Les acides organiques et les acides minéraux dilués ne modifient pas les teintures.

La teinture se fait en présence de 0,5 à 1 % de carbonate de sodium et 10 à 20 % sulfate de sodium. La mi-laine se teint en bain neutre de sulfate de sodium, 20 gr. par litre. La mi-soie se teint de la même façon en ajoutant du savon.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **CHROME (Détermination du chrome comme oxyde de chrome**, par M. **G. ROTHANG** (*Centralblatt*, 8, page 819, *Zeitschrift für anorg. Chem.* **84**, pages 165 à 189)

L'auteur prétend que l'analyse est inexacte, parce qu'il se forme de l'acide chromique à côté de l'oxyde de chrome par absorption d'oxygène de l'air. Il préconise l'emploi d'un réducteur, par exemple de l'hydrogène.

G. R.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

II (*c*). — **TETRAPHENYLETHANE. (La préparation du — symétrique ; recherches sur le diphénylcarbinol)**, par MM. **P. SABATIER** et **M. MURAT** (*C. R.*, t. **157**, p. 1496, 1913).

Lorsqu'on décompose par l'eau le dérivé magnésien résultant de l'action du bromure de phényle-magnésium sur l'aldéhyde benzoïque ou sur l'éther formique, on n'obtient qu'une trace du diphénylcarbinol attendu ; il se forme surtout de la benzophénone, du diphénylméthane et du tétraphényléthane sym. ; il semble donc se produire simultanément une oxydation et une réduction du diphénylcarbinol. L'action de divers dérivés magnésiens aliphatiques sur la benzophénone conduit à des résultats analogues ; il ne se forme pas d'alcools tertiaires. Ces hydrogénations et déshydrogénations se réalisent aussi par l'action des catalyseurs métalliques. Chauffé à 350°, en présence du cuivre, le diphénylcarbinol fournit de la benzophénone et du tétraphényléthane ; à 420°, en présence de la thorine, il donne de la benzophénone, du diphényléthane et du tétraphényléthane. Lorsqu'on catalyse par ce dernier procédé un mélange de vapeurs de diphénylcarbinol et d'alcool méthylique, le diphénylcarbinol est totalement réduit en diphénylméthane ; avec l'alcool éthylique et le diphénylcarbinol il se forme en même temps que le diphénylméthane une petite quantité de benzophénone et de tétraphényléthane.

P. CARRÉ.

III. — MATIERES COLORANTES

c). Organiques

III (*c*). — **ANTHOCYANES. (Recherches sur les — ; la matière colorante du bluet)**, par MM. **R. WILLSTAETTER** et **A. E. EVEREST.** (*Ann. Chem.* t. **401**, p. 189, 1913).

Les anthocyanes sont des matières colorantes bleues violettes et rouges, solubles dans l'eau et dans l'alcool dilué, insolubles dans l'éther, qui se rencontrent dans les fleurs, dans beaucoup de fruits et dans quelques feuilles. Elles correspondent aux matières colorantes jaunes étudiées par A. G. PERKIN et pour lesquelles on a proposé le nom d'anthoxanthines. L'anthocyane du bluet existe sous différentes formes dans les divreses parties de la plante ; une forme violette, acide libre, auquel il a été donné le nom de *cyanine*, une forme bleue, qui est le sel de potassium du précédent, une forme rouge qui est un sel oxonium, et une forme incolore obtenue par le repos de l'extrait aqueux de la fleur. Cette dernière ne se produit pas lorsqu'on additionne la solution de chlorure ou de nitrate de sodium. Le colorant dont la proportion est de 0,66 % dans les bluets secs, est isolé par extraction à l'eau ou à l'alcool dilué. Il est purifié par précipitation fractionnée à l'alcool et par cristallisation du chlorhydrate de cyanine dans l'alcool chlorhydrique. Ce produit est un glucoside $C^{20}H^{20}O^{12}Cl.\ 3H^2O$, qui fournit par hydrolyse 2 molécules de dextrose et 1 molécule de chlorhydrate de cyanidine $C^{16}H^{12}O^2Cl$. Les sels de cyanidine, ainsi que ceux du glucose sont solubles dans l'alcool amylique. La cyanidine possède un atome d'oxygène fortement basique, elle forme des sels oxoniums, le premier probablement qui ait été trouvé dans la nature. La couleur des anthocyanes est due à la présence de ce groupe oxonium ; la décoloration de leurs solutions par le repos ou la chaleur, caractéristique de ce groupe, paraît être due à la mobilité de deux atomes d'hydrogène, dont l'un pourrait s'éliminer avec l'anion (le Cl par exemple) et dont l'autre réduirait le noyau quinonique.

P. CARRÉ.

d). Organiques artificielles

III (*d*). — **PHALEINES HALOGENEES. (Action de l'aniline sur les —)**, par M. **W. SCHARWIN.** (*Journ. Russe Phys. chem. Ges.*, t. **45**, p. 875, 1913).

En chauffant l'éosine avec l'aniline en tube scellé à 180-200, pendant 5 heures, traitant successivement le produit de la vapeur, les acides dilués, les alcalis, dissolvant dans l'alcool et reprécipitant par l'eau, on obtient l'*hexaphénylhexa-amino-fluorane :*

$$O < \begin{matrix} C^6H^4NH^2C^6H \\ C^6H^4NH^2C^6H \end{matrix} > C < \begin{matrix} C\ O \\ C^6H^4 \end{matrix} > O$$

poudre bleue violet foncé, facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique, et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés.

La tétrobromophénolphtaléine et l'aniline donnent d'une manière analogue, l'*hexaphénylhexa-aminophtalophénone :*

$$\begin{matrix} C^6H^4NH^2C^6H^2 \\ C^6H^4NH^2C^6H^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C\ O \\ C^6H^4 \end{matrix} > O$$

poudre bleu violet. La phloxine et l'aniline fournissent un hexaphénylhexa-aminofluorane halogéné. Ces trois composés peuvent être sulfonés par l'acide sulfurique fumant (à 12 % de SO_3) et teignant la laine et la soie en tons d'une bleu violet foncé.

P. CARRÉ.

III (*d*). — **METHYLETHYLANILINE ET P.-NITROSOMETHYLETHYLANILINE. (Matières colorantes dérivées de la —)**, par MM. **J. C. CAIN** et **A. COULTHARD** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **39**, p. 48, 1914).

La méthyléthylaniline décrite au Congrès Intern. de Ch. appl. de Londres (IV B, p. 95, 1909) peut servir à la fabrication de nombreuses matières colorantes analogues à celles fournies par la diméthylaniline. De même que le diméthylaniline ce composé donne un dérivé p.nitrosé, dont le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 78°, elle donne avec l'oxychlorure de carbone une cétone $(C^2H^5)(CH^3)N.C^6H^4.CO.C^6H^4N.(CH^3)(C^2H^5)$ dont les propriétés sont semblables à celles de la cétone de Mischler.

Les matières colorantes suivantes ont été préparées de même façon que les matières colorantes correspondantes dérivées de la diméthylaniline :

Méthylorange M E ou *Hélianthine M E*, $SO^3H.C^6$

H^4. N = N. C^6H^4N (CH^3) (C^2H^5), teint la laine en tons plus rouges que le méthylorange ordinaire.

Vert malachite M E

$$C^6H^5C \begin{cases} C^6H^4N\,(CH^3)\,(C^2H^5) \\ C^6H^4N\,(CH^3)\,(C^2H^5)\,Cl \end{cases}$$

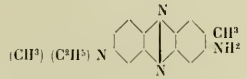
donne sur coton mordancé au tannin des tons plus jaunes que le vert malachite ordinaire.

Violet cristallisé ME. (C^2H^5) (CH^3) N. $C^6H^4 = C = C^6H^4 = N\,(CH^3)\,(C^2H^5)$, donnent sur coton mordancé au tannin des tons plus bleus que le violet cristallisé ordinaire.

Auramino ME. $NH = C\,[C^6H^4\,N\,(CH^3)\,C^2H^5)]^2$; obtenue en chauffant la diméthyldiéthyldiaminobenzophénone avec le chlorure d'ammonium en présence de chlorure de zinc. Elle teint la soie en jaune brun (ton vieil or).

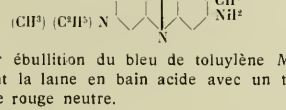
Bleu de toluylène ME. (C^2H^5) (CH^3) N. C^6H^4. N $= C^6H^2\,(CH^3)\,NH^2) = NH$, HCl, teint le coton mordancé au tannin en un ton plus bleu que le bleu de toluylène ordinaire .

Rouge neutre ME,



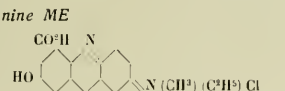
obtenu par ébullition du bleu de toluylène ME avec l'eau. Teint la laine en bain acide avec un ton plus bleu que le rouge neutre.

Indophénol ME,



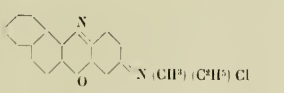
teint la laine en tons plus rouges que d'indophénol ordinaire.

Gallocyanine ME



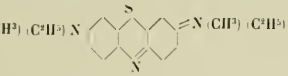
obtenue par condensation de l'ac. gallique avec la nitrosométhyléthylaniline ; teint la laine mordancée au chrome en tons plus rouges que l gallocyanine ordinaire.

Bleu Meldola ME,



donne sur coton mordancé au tannin un ton plus bleu que le bleu Meldoia ordinaire.

Bleu de méthylène ME,



teint le coton mordancé au tannin en ton plus verts que le bleu de méthylène ordinaire.

Vert de méthylène ME (de constitution inconnue), chlorhydrate de p.-nitrosométhyléthylaniline. Il teint la laine en bain acide et le coton mordancé au tannin en tons plus gris que le vert de méthylène ordinaire.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

a). Théories et généralités

VII (*a*). — **CHARGE DE LA SOIE. (Théorie de la —)**, par M. **P. HERRMANN.** (*Mitt. Kgt. Materialprüf.*, t. **31**, p. 289, 1913).

Contrairement à l'opinion de LEY (*Chem. Zeit.*, p. 1405 et 1466, 1912), l'auteur affirme à nouveau qu'avec des produits purs (chlorure stannique et phosphate disodique) et de la soie rigoureusement neutre, la basicité des bains n'est pas affectée par la charge de la soie. L'acide stannique pur que contient la fibre réagit sur le phosphate en solution suivant l'équation.

$$Sn\,(OH)^4 + PO^4\,Na''H = Sn(ONa)^2\,PO^4H + 2H^2O$$

Ce phosphate double n'est stable qu'en présence d'un excès de phosphate alcalin. Il s'hydrolyse au lavage suivant :

$$Sn\,(ONa)^2\,PO^4H + 2H^2O = Sn\,(OH)^2\,PO^4H + 2\,NaOH$$

L'alcali libre est neutralisé par l'excès de phosphate en solution :

$$PO^4Na^2 + Na\,OH = PO^4Na^3 + H^2O$$

Cette dernière réaction explique l'insuccès de LEY dans la recherche de la soude caustique libre. On constate en effet une augmentation de la proportion de soude dans les eaux de lavage chargées de phosphate de soude. P. CARRÉ.

VII (*a*). — **TEINTURE DU COTON. (La coloration des laques formées lors de la — par les colorants basiques)** par M. **A. SANIN** (*Kolloid Zeit.*, t. **5**, p. 305, 1913).

L'auteur a déjà montré que les colorants basiques forment avec le tannin des composés chimiques définis lorsque la matière colorante est en excès, et des composés d'adsorption en présence d'un excès de tannin. Il en est de même entre l'émétique et le tannin ; en solution il se forme le composé $(C^{14}H^9O^8)^2$ Sb OH. Lors de la teinture du coton ce composé réagit, avec élimination d'acide chlorhydrique, pour former une combinaison équimoléculaire avec les colorants suivants : chrysoïdine, magenta, violet cristallisé, safranine et bleu victoria. P. CARRÉ.

b). Procédés

VII (*b*). — **LAINE ARTIFICIELLE. (Teinture de la —)** par M. **A. WINTER** (*Farber. Zeit.*, t. **24**, p. 527, 1913).

Les laines artificielles fabriquées avec les divers tissus de laine usagés sont, avant teinture, carbonisés et décolorés. La carbonisation, destinée à détruire le coton se fait avec l'aide de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, ou de sels de ces acides, à température, relativement élevée. La décoloration se fait par des traitements à l'ammoniaque, à la soude, au chromate, ou aux hydrosulfites. Les colorants acides s'éliminent facilement par un traitement à la soude ou à l'ammoniaque ; on maintient 20 minutes en contact, à la température de 40-50° ; avec un bain à 8-12 % d'ammoniaque ou de soude. Il est bon de ne pas dépasser la température de 40-50° ; sans quoi on altère le tissu. La destruction des matières colorantes se réalise en traitant 1 h.-1 h. ½ par un bain bouillant renfermant 3-6 % de chromate alcalin par addition de 2 à 4 % d'acide oxalique. L'extraction au moyen des hydrosulfites se fait en bain additionné de 2 à 5 % d'acide acétique ou d'acide formique.

La teinture de la laine artificielle purifiée se fait de même façon que la teinture de la laine pure. Le colo-

rant à employer sera différent selon que le tissu aura été carbonisé ou non. Avec un tissu carbonisé on pourra utiliser les colorants acides en bain de sulfate de soude de façon à provoquer un dépôt plus rapide du colorant, de commencer la teinture à basse température et de ne porter que progressivement à l'ébullition après un appauvrissement suffisant du bain. Parmi les colorants qui conviennent bien on peut citer le vert foulon brillant B, le bleu foulon brillant B, le bleu formyle B, le violet formyle S4B et le rouge diamine F. Les noirs acides conviennent peu en raison de leur faible résistance aux lavages et au foulon, il est préférable d'employer le noir alphanol ou les noirs cyanines sulfos. Les colorants à mordants donnent d'excellents résultats ; on teint, vers 50°, en bain de sulfate de soude additionné d'acide acétique, d'acide formique, ou d'acide sulfurique, on porte lentement à l'ébullition qu'on maintient 3/4 à 1 heure ; le bain épuisé et refroidi vers 70° est additionné de la quantité nécessaire de chromate alcalin et soumis à une nouvelle ébullition de 1/2 à 3/4 d'heure ; la proportion de chromate ajouté dépend de la nature du colorant, on emploie, par rapport au colorant, 2/3 de chromate pour les couleurs et 1/3 à 1/4 % pour les noirs. Les couleurs d'anthracène ainsi que l'extrait de bois du Brésil, constituent d'excellents colorants pour laine artificielle. Lorsqu'on se sert des couleurs monochromes il faut veiller à ce que la laine soit bien neutralisée après carbonisation ; pour les teintes foncées, il est alors bon d'ajouter au bain 2 à 3% d'acétate ou de sulfate d'ammonium ; on se sert aussi avantageusement d'un bain de sulfate de soude additionné d'une petite quantité de sulfate de magnésium.

Il arrive fréquemment, par économie, que la laine artificielle ne soit pas carbonisée ; elle est alors teinte avec le coton qu'elle renferme. Il faut arriver à teindre les deux fibres, laine et coton dans la même nuance. On teint alors rapidement en bain de sulfate de soude, à l'ébullition ou au voisinage de l'ébullition ; en réglant convenablement la température on arrive à teindre les deux fibres dans le même ton. La solidité de ces teintures laissant souvent à désirer on l'améliore par un traitement au chromate alcalin, à l'alun de chrome ou au sulfate de cuivre, en présence d'un peu d'acide acétique. Parmi les colorants qui conviennent bien, pour ce traitement on peut citer le jaune diamine vrai AB, l'orangé diaminé BD, le brun diamine 3B, B, M, le brun oxymiamine R, R N, le cachou diamine G, GG, B, le bleu diaminéral R, CV, le bleu noir diamine B. Lorsqu'on améliore la solidité par un traitement au fluorure de chrome ou peut recommander le vert diamine G, le bronze diamine G, le jaune diamine vrai B, le rouge diamine vrai F. Pour les noirs en se servira du noir oxydiamine TB, TW, TWE, du noir paradiamine B, BB, EEN, du noir oxydiamine SA, VS, et on augmentera leur solidité au foulon par un traitement de 1/2 heure à 60-80° avec un bain à 1 % de chromate alcalin et 3 % d'aldéhyde formique. Lorsqu'il est nécessaire de nuancer on se servira du jaune anthracène C, du rouge foulon G, du rouge laine G, BG, du bleu formyle B, du bleu foulon brillant B, du violet formyle 10 B, S4, S5B.

On obtient des teintures très solides, en couvrant d'abord le coton au moyen de colorants sulfurés et en teignant ensuite la laine avec des couleurs solides au foulon. Afin d'éviter l'action dissolvante du sulfure alcalin sur la laine on a proposé divers protecteurs qui sont le phosphate de soude, le bisulfite de soude, le lactate de potassium, le glucose, la dextrine, etc .

P. Carré.

VII. — **ALIZARINE. Procédé de teinture en — et colorants analogues**, par M. **SCHEINERD** (D. R. P. A. 43.885 C. 8).

L'alizarine a été teinte jusqu'ici principalement sur coton mordancé à l'huile et à l'alumine. Les essais de suppression de l'huilage n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

On a récemment constaté que l'on peut teindre du coton non huilé en alizarine en faisant une cuve. La cuve d'alizarine n'a par elle-même aucune affinité pour le coton, mais elle en acquiert en présence de sels d'alumine, de fer et de chrome. Si l'on ajoute ces sels au bain de teinture, ou si mieux, on traite au préalable le coton avec eux, l'alizarine à la cuve acquiert le caractère d'un colorant substantif et elle peut être épuisée du bain. Les combinaisons métalliques introduites ne semblent pas agir comme mordants, mais d'une façon différente encore inéclaircie.

L'hydrate d'alumine pur, précipité sur la fibre ne provoque aucun appel du colorant, alors que le font des sels acides comme l'alun, l'acétate d'alumine, etc.

Parmi les divers produits de réduction de l'alizarine, qui sont partiellement connus le seul qui s'indique pour la cuve est celui soluble avec une coloration rouge-jaunâtre dans les solutions étendues et froides de soude et qui s'oxyde facilement à nouveau à l'air en présence d'une quantité suffisante de soude.

L'alizarine donne avec l'alumine après l'oxydation une laque non franche d'un rouge sale, qui réclame un traitement ultérieur. Le vaporisage ou le chauffage avec de l'eau légèrement alcaline donnent déjà un certain fixage. On le complète par chauffage avec du savon, de l'huile pour rouge turc neutralisé ou non, et l'huile tonrnante, etc. C'est dans cette opération que se produit la formation régulière de laque dans laquelle intervient une quantité importante d'alumine.

On sait déjà teindre sur fibres mordancés avec des produits de réduction plus avancés de l'alizarine. On emploie dans ce procédé des produits de réduction de couleur brunc, qui ne sont soumis après la teinture à aucune oxydation ni fixage. Il n'est pas possible par suite dans ce procédé d'obtenir les beaux tons vifs des rouges turcs — bordeaux — etc., tels qu'on les obtient dans le nouveau procédé exposé d'une façon beaucoup plus simple et plus rapide que précédemment.

Nous donnerons l'exemple suivant :

Le coton est imprégné à chaud d'une solution à 5 % d'alun quc l'on a neutralisé à la soude, puis on l'exprime. On l'entre alors directement dans le bain de teintured, préparé de la façon suivante pour 100 kg de coton

On dissout à froid 10 kg d'alizarine dans 2000 litres d'eau et 25 kgs de soude, on ajoute 8 à 10 kgs d'hydrosulfite. L'alizarine est réduite après peu de temps ; en entre alors le coton, on maintient une demi-heure, on exprime, on expose à l'air une à deux heures. Après un court lavage et addition éventuelle d'acétate de chaux on introduit dans un bain d'huile de rouge turc à 5-10 % et on fait bouillir une heure .

On peut additionner soit au mordant, soit au bain de teinture des sels de magnésie, de chaux ou d'étain. Les sels de magnésie donnent des combinaisons solubles avec l'alizarine réduite.

Il faut éviter pendant la teinture de trop hautes températures et des bains trop fortement alcalins. On peut éventuellement neutraliser la cuve à la soude avec du bicarbonate. A la place d'alizarine, on peut

employer des colorants à mordants analogues solubles dans la soude, et réductibles.

Revendication du brevet. Procédé de teinture en alizarine ou colorants analogues, caractérisé en ceci que ces colorants sont teints en cuve en présence de mordants de sels habituels et sont fixés ultérieurement.

P. H.

VII. — **NOIR D'ANILINE. Procédé d'obtention de** — par M. **A. EHRENZWEIG** (D. R. P. A. 17.669 *Cl.* 8).

Le nouveau procédé est une combinaison des composés jusqu'ici employés, chlorydrate d'aniline et un sel de cuivre, avec un sel d'alumine, de l'acide lactique et de la p-phénylènediamine. Le mélange permet de simplifier et de raccourcir sensiblement le processus d'oxydation et de séchage, et permet de traiter jusqu'à 100° C la marchandise imprégnée sans crainte d'affaiblir la fibre.

La nouveauté consiste donc dans la combinaison de diverses substances et l'emploi de températures plus élevée pour sécher et oxyder tout à la fois.

On peut opérer comme suit : on prépare avec :

4000 g. Huile d'aniline ;
a 5200 g. Acide chlorhydrique 30 % ;
2000 g. Acide lactique 50 %.
320 g. Alumine en poudre ;
1120 g. Acide acétique à 8 1/2° Bé.
350 g. p-phénylène diamine ;
700 g. Chlorate de soude ;
840 g Sulfate de cuivre

100 litres de flotte. La quantité d'acide lactique employée est suffisante pour déplacer au séchage l'acide chlorhydrique dont les vapeurs se dégagent, l'aniline libre entrant en combinaison lactique. L'alumine est employée en telle quantité qu'elle puisse fixer l'acide chlorhydrique libéré ; on peut l'ajouter après dissolution dans l'acide lactique. La p-phénylènediamine employée fixe aussi à l'oxydation une partie de l'acide chlorhydrique encore fixé à l'aniline, ce qui évite toute altération de la fibre.

On imprègne la marchandise en bain froid ; on la sèche dans une chambre chauffée à 100°.

La marchandise devenue verte est passée en noir par le bichromate dans un foulard ou jigger. Après imbibition, on fixe à l'eau bouillante, on lave, on sèche.

Revendication du brevet : Procédé d'obtention de noir d'aniline, caractérisé en ceci que l'on emploie de la p-phénylènediamine ou ses homologues avec un sel chlorydrique ou de cuivre, puis de l'acétate d'alumine et de l'acide lactique, et que l'on sèche à 100° C, ce produit une rapide oxydation.

P. H.

VII. — **NOIRS SULFURES. (Procédé de virage des —).** par M. **G. SAGET.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse,* 1913, p. 803. Pli cacheté du 7 mai 1906).

2e Partie

Presque tous les noirs au soufre, noirs immédiats, noirs katiguène, etc., donnent, après teinture, un noir plus ou moins bronzé, qu'il faut faire virer, soit par une surteinture en colorant direct, soit par l'apprêt.

Nous avons réussi à obtenir un beau noir franc et plein, en opérant ainsi :

Après teinture, on lave, exprime, travaille un quart d'heure sur jigger en eau froide contenant 15 cc. acétate d'alumine à 166° par litre, lave, exprime, foularde sur mouillé en huile pour rouge à 10 % (1 litre huile, 9 litres eau) et sèche sans laver.

Le seul inconvénient de ce procédé est de donner un noir un peu gras au toucher.

Ni l'acétate d'alumine, ni l'huile pour rouge seuls, ne donnent le même résultat, il faut l'application des deux produits, et dans l'ordre indiqué ci-dessus .

RAPPORT de M. Th. STRICKER, *sur le pli cachcté* de M. G. SAGET.

Le pli cacheté de M. SAGET concerne le traitement des noirs au soufre avec l'acétate d'alumine et de l'huile pour rouge, en vue de faire virer le ton bronzé naturel de ces noirs en ton bleuté. Un essai fait dans le sens indiqué par l'auteur, donne un bon résultat, bien supérieur au procédé généralement employé et qui consiste seulement à huiler les pièces après teinture.

Je propose de publier cette partie du pli dans le Bulletin de la Société, suivie du présent rapport.

VII. — **NOIR AU CAMPÊCHE. (Procédé de fabrication d'un — produit par oxydation directe sur la fibre ; applicable à la soie, à la laine, au coton et aux tissus mélangés)** par M. **A. ROMANN.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse,* 1913, p. 807. Pli cacheté du 4 octobre 1892).

Le procédé consiste à imprimer ou à foularder de l'extrait de campêche que l'on fixera par un léger vaporisage, suivi d'un passage en bichromate seul ou avec addition d'ammoniaque.

L'échantillon ci-joint a été obtenu de la manière suivante :

Impression de la couleur :

1 litre épaississant amidon grillé,
¼ litre campêche 30°.

Vaporiser 30 secondes.

Passer dans une cuve à roulettes, suivi d'un foulard par le bain :

1 litre eau,
100 gr. bichromate de *K*,
1/128 litre ammoniaque.

Chauffer le bain à 50° C.

Après un passage au bichromate, éviter une trop longue exposition à l'air, le blanc devenant jaunâtre. Pour faire disparaître cette teinte jaunâtre, il suffit de plaquer les pièces en bisulfite de *Na* 35° B. Coupure 1/20.

Pour obtenir les différents tons de noirs, il suffit d'ajouter à la couleur ci-dessus des matières colorantes naturelles ou artificielles capables d'être précipitées, soit par le tannin du campêche, soit par l'action oxydante du bichromate (violet d'aniline, bleu méthylène, extrait de graine de Perse, de Cuba, de quercitron).

Pour la laine il est préférable d'employer de la laine non chlorée, la laine chlorée jaunissant plus facilement sous l'action du bichromate.

Le noir obtenu sur soie est très nourri, s'imprime facilement sans laisser d'envers à la pièce.

RAPPORT de M. J. ZUBELEN, *sur le pli cacheté* de M. A. ROMANN.

Les essais d'impression d'extrait de campêche faits d'après les indications contenues dans le pli cacheté N° 702, montrent qu'on peut obtenir des noirs au campêche par un passage en bichromate, sans addition d'autres mordants .

Sur coton et soie, on obtient de beaux noirs et des blancs parfaits, sans passage au bisulfite.

Sur laine, les résultats sont moins bons, le noir est vide, et les blancs deviennent jaunâtres ; en pas-

sant au bisulfite, le noir perd encore de son intensité.

Le procédé indiqué par M. A. ROMANN est intéressant pour soie et coton, et je vous propose, Messieurs, de le publier dans le Bulletin, suivi du présent rapport.

VII. — **ECHEVEAUX. Teinture directe avec des azoïques. CHEM. FAB. GRIESHEIM-ELEKTRON).** (B. F. 441.333 18.013).

Les écheveaux de coton, débouillis avec de la soude caustique, tout à fait secs, blanchis ou écrus, sont imprégnés avec une solution chaude de l'anilide de l'acide 2.3-oxynaphtoïque. On manipule bien les écheveaux, 3 ou 4 fois dans une terrine, on les tord, on les passe une seconde fois et les tord à la fin aussi fort que possible. Après avoir battu les écheveaux pour obtenir une bonne égalisation et les avoir refroidis tout à fait, on les introduit aussitôt à l'état humide, sans les sécher, dans le bain de teinture, on manipule bien, on tord et on laisse reposer quelque temps pour faire encore une seconde passe au besoin.

Les solutions qu'on emploie sont préparées, comme suit :

Bain d'imprégnation :

Anilide de l'acide 2. 3-oxynaphtoïque	60 gr.	120 gr.
Lessive de soude 34° B°	100 ccm.	200 ccm.
Ricinoléate de soude ou sel de soude de l'huile pour rouge (huile de rouge turc).....	200 gr.	300 gr.
Porter le tout à.....	10 lit.	10 lit.

L'anilide de l'acide 2. 3-oxynaphtoïque est délayée avec la lessive de soude, le ricinoléate de soude ou le sel de soude de l'huile pour rouge, on verse alors de l'eau bouillante, on fait bouillir et porte à la quantité désirée.

L'imprégnation se fait de préférence à une température d'environ 30-40° C.

Solution-diazo. — On délaie :

300 gr. de para-nitro-ortho-toluidine avec
600 ccm. d'acide chlorydrique 20° B° et
2000 gr. d'eau bouillante, on laisse refroidir et ajoute :
1500 gr. de glace et on fait couler lentement en filet mince en remuant constamment une solution de
156 gr. de nitrite de soude dans
550 ccm. d'eau et porte à
10 litres.

Bain de teinture. — On mélange :

10 litres de la solution diazo mentionnée ci-dessus filtrée par du calicot avec
10 litres d'eau froide et immédiatement avant la teinture on ajoute :
1600 ccm. d'une solution d'acétate de soude 1 : 1.

Pour régénérer le premier bain, on prépare la solution suivante :

On mélange :

litres dans la solution diazo avec
5 litres d'eau froide et
1600 ccm d'une solution d'acétate de soude 1 : 1.

Après la teinture on tord bien, on lave bien et savonne deux fois à 70° à 80° C.

On obtient ainsi des nuances rouges écarlates d'une grande intensité et d'une solidité excellente.

EXEMPLE II. — *Production du colorant formé par la combinaison du composé diazoïque d'ortho anisidine avec l'anilide de l'acide L. α- xynaphtoïque sur écheveaux de coton.* — Les écheveaux de coton sont imprégnés avec une solution de l'anilide de l'acide 2.-3-oxynaphtoïque, d'après les indications de l'exemple I et ils sont teints de la même manière dans un bain de teinture de la constitution suivante :

Solution-diazo. — On mélange :

500 gr. d'ortho-anisidine avec
1200 ccm. d'acide chlorhydrique 20° B° et on dissout dans
1600 ccm d'eau bouillante, on laisse refroidir et on ajoute
4000 gr. de glace et on fait couler lentement en remuant une solution de
310 gr. de nitrite de soude dans
1000 ccm. d'eau et on porte à
10 litres.

Bain de teinture. — On mélange :

5 litres de la solution-diazo, mentionnée ci-dessus, avec
14 litres d'eau froide et immédiatement avant la teinture on ajoute
1200 ccm. d'une solution d'acétate de soude 1 : 1

Pour régénérer le premier bain, on prépare la solution suivante :

On mélange :

5 litres de la solution-diazo avec
7 litres d'eau froide et on ajoute
1200 ccm. d'une solution d'acétate de soude 1 : 1.

On obtient ainsi une belle nuance rouge cerise foncée aussi d'une grande solidité.

EXEMPLE III. — *Production d'un colorant formé par la combinaison du composé diazoïque de α-naphtylamine avec l'anilide de l'acide 2. 3-oxynaphtoïque sur cops.* — On imprègne dans les appareils usuels pour la teinture de cops, avec la solution suivante :

Solution de l'anilide de l'acide 2. 3-oxynaphtoïque :

120 gr. de l'anilide de l'acide 2. 3-oxynaphtoïque.
200 ccm. de lessive de soude 34° B° et
250 gr. d'huile pour rouge
Porter à 10 litres.

On filtre bien, puis on fait circuler le bain de teinture suivant et lave bien.

Solution-diazo. — On délaie :

578 gr. de α-naphtylamine avec
1040 ccm. d'acide chlorhydrique 20° B° et on dissout dans
4000 ccm. d'eau bouillante, on laisse refroidir, on ajoute
2000 fr. de glace et on fait couler en remuant une solution de
32 gr. de nOitrite de soude dans
1000 gr. d'eau et on porte à
10 litres.

Bain de teinture. — On mélange :

14 litres d'eau glaciale avec
5 litres de la solution-diazo, mentionnée ci-dessus, et immédiatement avant la teinture on ajoute
1200 ccm. d'une solution d'acétate de soude : 1 1.

Pour régénérer le premier bain, on prépare la solution suivante :

On mélange :
7 litres de la solution diazo avec
5 litres d'eau frfoide et on ajoute
1200 ccm. d'une solution d'acétate de soude 1 : 1.

Par cette combinaison on obtient une nuance violet-bordeaux d'une grande solidité.

VII *b*). **SOIE. (Recherches quantitatives sur la teinture de la —)**, par M. **H. SALVETERRA** (*Journ. prakt. Chemie* 1913, **88**, page 502 à 504, *Chem. Ztg* 1914, **11**, page 55).

Certains colorants de la série du triphényle-méthane sont absorbés par la soie en raison inverse de leurs poids moléculaires. L'auteur en déduit une nouvelle preuve de la formation de sels entre ces colorants et la soie

G. R.

VII. — **FOURRURES (Teinture à sec des —)** (*Zeitschrift für die Ges. Textil Industrie*, **3**, page 50).

On teint dans un bain de benzène ou de tetra-chlorure de carbone. On chauffe des colorants se laissant oxyder (par exemple la para-phénylène-diamine avec de l'oléine) à plus de 100° jusqu'à ce que ceux-ci soient solubles dans les dissolvants précités. On teint en ajoutant du savon de benzine (13 kg. oléine, 1 kg soude caustique, 6 litres esprit de vin, saponifier, ajouter à 1 lt. de cette solution 5 gr. esprit de vin, 10 gr. oléine, 5 gr. eau oxygénée). On laisse d'abord la fourrure à teindre pendant quelque temps dans un bain ne contenant que le savon, puis on teint dans un bain de benzine avec addition de savon de benzine (½ l. pour 12 peaux de lapins pour le bain préparatoire, ¾ à 1 l. pour le bain de teinture.

G. R.

VII. — **PAPIER (La teinture du —)**. (*Assemblée générale de l'association des chimistes de l'industrie du papier*, Berlin 5 à 6, XII 1913, *Chem. Ztg* 1914, **10**, page 101. Conférence de M. MAISEL).

On ne se sert actuellement que de couleurs artificielles. Pour les nuances solides à la lumière, il faut employer du papier spécial, en particulier la cellulose de coton blanchie et exempte de cellulose de bois. On se sert des colorants à cuve et des colorants au soufre. Les papiers teints en *rouge Thiazine*, *jaune pour coton* et *bleu solide pour papier*, sont traités ensuite au sulfate de cuivre et gagnent ainsi en solidité à la lumière. D'autres couleurs solides à la lumière sont : *l'érythrine 7B* et le *bordeaux nouveau P*. Le *bleu d'Indanthrène* a remplacé l'*outre-mer* qui est moins solide aux acides. Le *Bleu de Berlin* tend à être supplanté par le *Bleu pour papier* (B. A. S. F.) qui est très solide aux alcalis.

Les tissages exigent des papiers teints en couleurs résistant à la vapeur. On prend des couleurs basiques très solide aux alcalis.

G. R.

c). *Machines et appareils*

VII. — **COLORANTS A LA CUVE. Appareil pour l'application des — sur tissus**, par M. **P. KAUFMANN** (B. F. 463.779).

L'application de certains colorants sur tissus à fibres végétales donnent lieu à de grandes difficultés pour obtenir une bonne teinture. La grande affinité de certains colorants pour les fibres végétales et particulièrement pour le lin, augmentent les difficultés de pénétration et d'unisson, surtout des nuances claires et moyennes. Jusqu'ici les expériences faites sur les métiers dénommés : cuve à roulettes, cuve Champagne, Jigger ordinaire, Jigger immergé, le foulard, etc., ne donnent pas de résultat satisfaisant au point de vue du maximum de solidité, de pénétration, d'unisson et de conservation intégrale du tissu. La cuve à roulettes ne donne pas de pénétration. Les picots de la cuve champagne produisent des réserves blanches et l'unisson est imparfaite. Le Jigger ordinaire présente des inconvénients surtout pour les tissus lin et métis, qui à la suite d'une teinture prolongée se cassurent et les lisières souvent inégales provoquent des faux plis. Les Jigger immergés donnent de meilleurs résultats. Néanmoins, on n'ose pas teindre sur ces métiers les fines toiles de crainte des cassures, des faux plis et des lisières plus foncées ou bronzées. Quant au foulard, la pénétration en nuances claires et moyenne est nulle. Jusqu'ici, c'est donc le Jigger immergé qui donne les meilleurs résultats, mais le travail est incertain et il suffit d'un tissage légèrement défectueux, des lisières inégalement tendues ou une laize inégale pour obtenir un résultat défectueux, produisant également des cassures ou des lisières, plus foncées ou bronzées. Les cassures proviennent de l'enroulage avec tension et les lisières noires ou bronzées proviennent d'une différence de laize ou de l'éboulement partiel de la pièce enroulée, dû le plus souvent à une lisière plus tendue que l'autre.

Il faut donc teindre sous bains sans enrouler le tissu et sans provoquer de tension.

La marche de l'appareil est basée sur la différence des poids spécifiques de la cellulose et du bain de teinture. En effet, un tissu bien humecté et exempt de toute trace d'air plonge au fond d'une cuve remplie d'eau avec d'autant plus de vitesse que la température est élevée, à la condition cependant que l'eau ne soit pas en mouvement contrariant cette descente. On parvient ainsi à placer sous bain un tissu en plis très réguliers et dans toute sa largeur.

Il faut cependant tenir compte de la température élevée à laquelle on doit teindre et qui doit être maintenue durant toute l'opération. Ce chauffage provoque non seulement un mouvement très intense du liquide, mais aussi un dégagement de l'air dissous dans l'eau. Pour que ce mouvement et ce dégagement d'air ne contrebalancent pas la différence des poids spécifiques, on loge le chauffage dans la cuve dans une paroi, formant coulisse dont le bas et le haut sont perforés tandis que la paroi milieu qui porte le chauffage est pleine. Par ce chauffage, on provoque un mouvement du bain qui aide aussi le tissu à plonger plus rapidement, tandis que l'air s'échappe par la partie supérieure de la coulisse sans prendre contact avec le tissu.

Une seconde difficulté se présentant pour le placement du tissu dans la cuve, afin de réaliser la marche sans fin, c'est-à-dire les deux extrémités cousues bout à bout, une forme particulière de la cuve s'impose ainsi que ses dimensions. Grâce à cette forme de cuve 1, en hauteur et grâce à un fond courbe 2, le tissu 3 qui doit remonter, appelé par la presse immergée, se présente de telle façon que toute tension du tissu est évitée.

Une râcle-paroi 4 ou un tablier sans fin ont pour but d'empêcher l'enroulement du tissu autour du rouleau inférieur de la presse immergée 5. Un couteau

extérieur 6 est placé au-dessus du bain pour guider la marche des tissus.

La marche du tissu étant ainsi assurée, le dessin annexé représente l'installation avec double cuve 1 et 1' complétée par l'application des colorants à la cuve et colorants sulfine, en y adjoignant une exprimeuse, un déverdissage et une plieuse, appareils accessoires ne travaillant qu'à la sortie du tissu et pouvant desservir deux cuves de teinture. Ces deux cuves 1 et 1', dénommées cuves de fixage, sont installées dos à dos à une distance variable, généralement de 2 m., l'exprimeuse et le déverdissage étant montés au dessus de ces deux cuves.

L'installation ainsi décrite est parfaite pour des nuances foncées, mais elle est incomplète pour des nuances claires, cas pour lequel il faut recourir à la cuve dite d'alimentation 7.

Dans la cuve d'alimentation 7 qui est une cuve à roulettes, munie d'une exprimeuse et d'un enroulage, on ne donne aux tissus qu'un seul passage. Cette cuve qui est chauffée, contient le colorant, le réducteur et tous les autres ingrédients aidant à constituer la nuance. Le colorant s'y trouve donc à l'état réduit pour se fixer uniformément sur le tissu, quoique superficiellement. En sortant de cette cuve 7, les tissus sont exprimés en 8 et portés immédiatement sur le support de la cuve de fixage décrite plus haut, faisant l'objet du présent brevet, dans laquelle la pénétration et le fixage se complètent, donnant ainsi une parfaite régularité dans les teintes claires et moyennes.

Avec certains colorants, comme l'indigo par exemple, il faudra accoupler la cuve d'alimentation avec la cuve de fixage comme l'indique le dessin, car avec ce colorant notamment, la teinture à la continue, c'est-à-dire avec un passage dans la cuve de fixage, on obtient une production et des résultats très satisfaisants.

VII. — **TEINTURE. Procédés et appareils pour la** — par MM. **J. et A. RAU** (B. F. 463.603).

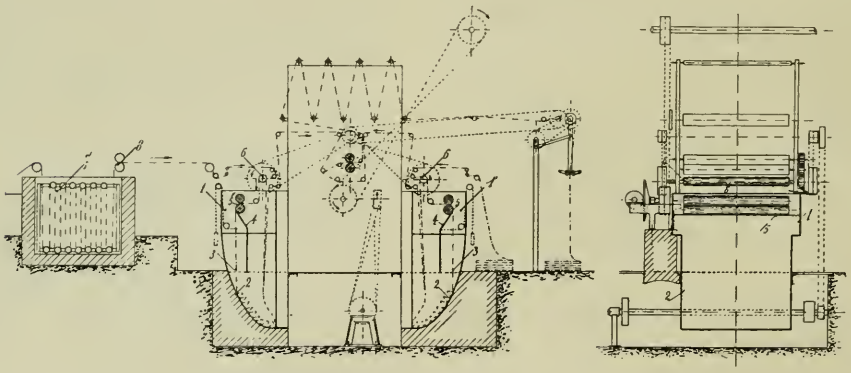
Pour soumettre un tissu à l'action d'un bain de teinture, au lieu de faire passer le dit tissu à travers le dit bain comme à l'ordinaire, c'est-à-dire tel quel et, en même temps, sous tension, on fait comprendre, à la cuve devant être utilisée pour contenir le dit bain, un tablier ou écran perforé mobile tel qu'on puisse faire reposer sur lui le tissu à teindre et qu'il puisse entraîner ce dernier sans le mettre pour cela aucunement sous tension, et, concurremment, on fait régner une pression hydrostatique telle, dans le bain, qu'elle y soit prédominante sur la face libre du dit tissu, cela de manière que d'une part, le liquide tinctorial soit obligé de passer à travers les fibres du même dit tissu et que, d'autre part, le dit tissu soit maintenu appliqué et d'agir ainsi d'une manière très efficace sur celui-ci, avec force contre le dit tablier, et, par suite, entraîné avec sécurité par celui-ci ; la dite pression hydrostatique étant, de préférence, créée en extrayant constamment le liquide qui se trouve du côté de la face libre du tablier et en le renvoyant sur l'autre face de celui-ci, ce qui donne lieu, en même temps, à une mise en circulation profonde du bain tout entier, et, partant, à l'obtention d'une teinture plus uniforme ; le tout pouvant, à la vérité, être réalisé très avantageusement comme suit et comme l'indique le dessin, c'est-à-dire en ayant recours à un appareil comprenant (au moins en partie, ou, mieux, en totalité) les éléments suivants ou des éléments analogues :

Une cuve 1 de forme appropriée et telle qu'elle puisse contenir le bain de teinture 2.

Un tablier sans fin 3 guidé par des rouleaux 4 et 5 disposés, le premier au-dessus du niveau du bain, et le second au voisinage du fond de la dite cuve ; ce même tablier étant de préférence constitué par un tissu ou tamis grossier en fil métallique ou en une matière analogue.

Des sortes d'ensouples 6 et 7 telles que le tissu (ou les matières le remplaçant, matières qu'on amène alors à se disposer sous la forme d'un rideau) à teindre puisse : soit, et comme l'indiquent les flèches de la fig. 1, être débité par la première d'entre elles, être amené à former une boucle dans le bain le long de la surface externe du tablier sans fin 3, et être amené à

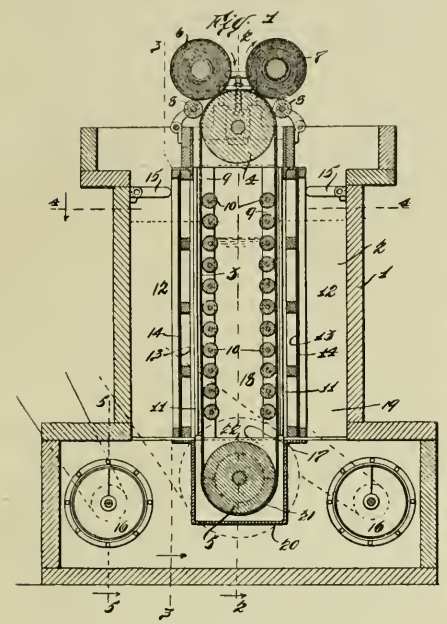
Fig 1 Fig 2



Appareil à teindre les colorants à la cuve

Fig. 1. Vue de face. — Fig. 2. Profil

s'envider sur la seconde des dites ensouples, soit être amené à se déplacer en sens opposé en se dévidant et s'envider sur la seconde des dites ensouples, soit être et sur l'ensouple 6, lesquelles sont, de préférence, soutenues toutes les deux par des organes d'appui en forme de rouleaux 8 disposés de telle sorte de part et



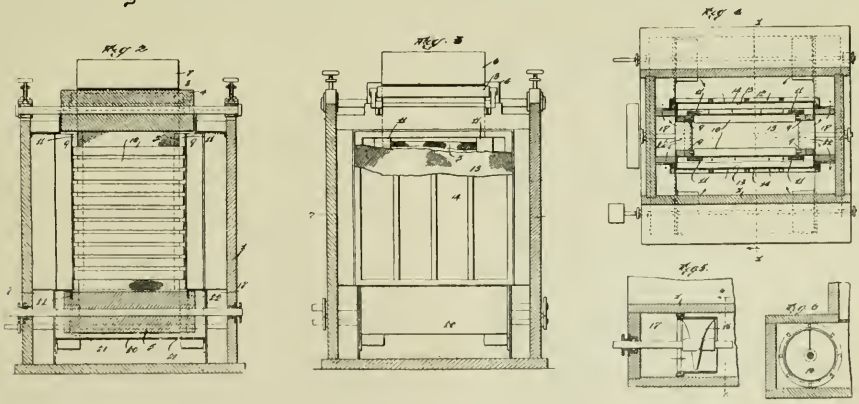
Des bandes ou réglettes de guidage 11 telles qu'elles servent de guides aux bords latéraux du tablier, qu'elles fassent saillie sur les parties latérales de la face externe de celui-ci, ainsi que du tissu à traiter et empêchent la partie du bain qui se trouve à l'extérieur de boucle formée par ce même tissu de gagner directement l'intérieur de cette boucle.

Des écrans-filtres qu'on dispose — et ce de telle sorte qu'ils y demeurent en place pendant le fonctionnement — de part et d'autre et à l'extérieur des brins du tablier sans fin 3, ces écrans-filtres se constituant, de préférence eux-mêmes, chacun, à l'aide d'un cadre 12, d'une feuille métallique 13 et d'une ou de plusieurs épaisseurs d'étoffe 14 reportées à l'extérieur de la dite feuille

Des bras mobiles 15 propres au maintien des dits crans-filtres.

Une paire de roues à aubes, d'hélices ou de vis d'Archimède 16 disposées de telle sorte au bas de la cuve 1 : que, d'une part, leur aspiration communique avec la partie inférieure des conduits verticaux 17 formés dans cette même cuve — et ce de manière telle qu'ils prolongent en quelque sorte jusqu'aux faces latérales de celle-ci l'espace 18 séparant les faces internes respectives des deux brins du tablier sans fin 3 — ; et que, d'autre part et par suite, elles puissent ainsi, et comme l'indiquent les flèches de la fig. 4, aspirer le liquide contenu dans le dit espace 18 et le forcer de se rendre à l'extérieur du dit tablier sans fin 3, c'est-à-dire dans les chambres 19 que les faces extérieures respectives des brins de celui-ci forment concurremment aux parois correspondantes de la cuve 1.

Et une sorte de carter 20 qu'on construit de manière telle est disposée de manière également telle, qu'il enveloppe en quelque sorte la partie inférieure du tablier sans fin 3 et empêche ainsi le liquide de ga-



Appareil pour la teinture

Fig. 1. Coupe 1. — Fig. 2, 3 et 4. Coupes 2.2 ; 3.3 ; 4.4

d'autre du rouleau 4, qu'ils reportent sur celui-ci le poids des dites ensouples et donnent lieu ainsi, quand le rouleau 4 tourne, à la commande de l'entraînement du tissu

Un cadre 9 muni d'une série de cylindres de guidage 10 tels qu'ils puissent servir d'appui aux deux brins du tablier sans fin.

gner par ce point le dit espace 18, ce qui peut, en réalité, être obtenu de manière plus parfaite en prévoyant, dans le rouleau 5, vers ses extrémités, des gorges 21 et en munissant concurremment le dit carter 20 de prolongements internes 22 tels, de ses faces correspondantes, que ceux-ci chevauchent en quelque sorte la portion supérieure du fond des dites gorges.

Par suite de la différence de pression qui s'établit, quand l'appareil fonctionne, entre ses espaces 18 et 19, on obtient, à la fois : une application telle, des matières à traiter sur leur support, lequel est mobile, que ce support les entraîne sans pour cela les mettre sous tension ; et une action telle, sur le liquide utilisé lui-même, que celui-ci soit obligé de franchir les dites matières, de rester homogène, et d'agir vite, économiquement et d'une manière uniforme.

VIII. — IMPRESSION

VIII. — **ROUGE DE PARANITRANILINE. (Sur un moyen de préserver le bêta-naphtol de l'oxydation dans la fabrication du —)** par M. **G. SAGET.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse,* 1913, p. 80). Pli cacheté du 1er juillet 1913).

On sait que le rouge de paranitraniline doit être développé le plus tôt possible après la préparation du β-naphtol, afin d'éviter l'oxydation du mordant qui se traduit par une teinte brune, fonçant avec l'avancement de l'oxydation.

L'addition d'oxyde d'antimoine, préconisée par les docteurs LAUBER et CABERTI, retarde en partie cette oxydation ; mais les pièces ainsi mordancées ne peuvent être conservées guère plus de 24 heures, avant que la coloration brune se produise.

J'ai trouvé qu'une addition de sulfite neutre de soude retardait considérablement l'oxydation du naphtol sans nuire en quoi que ce soit au développement et à la qualité du rouge .

Des pièces mordancées avec β-naphtol, additionné de 10 % de son poids de sulfite neutre de soude cristallisé, peuvent être conservées de cinq à six jours, sans qu'aucune coloration appréciable se produise. Les pièces ainsi mordancées, séchées et enroulées, sont placées dans un local non chauffé, et couvertes simplement d'une toile pour empêcher les courants d'air et la lumière d'agir sur les lisières.

Le développement se fait comme d'habitude : le rouge se développe avec la même rapidité, et possède que s'il n'y avait pas eu de sulfite avec le naphtol.

On peut ainsi préparer d'avance un grand nombre de pièces, ce qui, dans certains cas, facilite beaucoup le travail.

L'addition de sulfite de soude au naphtol est surtout avantageuse dans l'impression du diazo de la paranitraniline, où l'on demande un blanc pur dans les parties réservées.

Jusqu'alors il fallait imprimer le diazo aussitôt la préparation des pièces en naphtol ; avec addition de sulfite, les tissus peuvent être conservés deux à trois jours sans que le blanc en souffre.

Une addition de 25 % de sulfite de soude du poids du naphtol peut être faite sans inconvénient et est même à recommander, surtout pendant l'été, quand il y a de grands blancs à conserver purs : la copulation avec le diazo se fait généralement bien.

On peut employer le bisulfite de soude en place de sulfite : il faut alors saturer l'excès d'acide sulfureux par la soude caustique .

L'addition de sulfite au naphtol ne peut être faite pour l'obtention du grenat d'α-naphtylamine, une petite quantité de sulfite précipitant immédiatement le bain de diazo.

J'avais essayé comme réducteur le glucose et l'acide formique sous forme de formiate de soude l'oxydation du naphtol est légèrement entravée par la présence de ces corps, mais leur pouvoir préservant n'est pas assez énergique pour que leur emploi ait une valeur pratique quelconque.

RAPPORT de M. F. BINDER *sur le pli cacheté de* M. G. SAGET.

Le procédé de l'auteur consiste à ajouter un sulfite neutre de soude à la solution alcaline du β-naphtol. N'ayant pas trouvé d'antériorités dans les publications, je vous propose de publier le contenu du pli de M. SAGET, suivi du présent rapport.

Addition au rapport sur le pli N° 1400 de M. SAGET.

Au moment de livrer ce rapport à l'impression, M. Aug. ROMANN nous apprend qu'il a trouvé dans les livres de recettes de la Mer Rouge, de l'année 1903, la préparation suivante, destinée à conserver le bain de β-naphtol.

Préparation *INS :*

26 gr. β-naphtol,
29 gr. soude cautisque 28° B°,
43 gr. huile pour rouge azoïque,
902 gr. eau,
5 gr. *sulfite de potasse, solution à* 45° *B°.*

On a employé également 3 gr. d'hydrosulfite de soude par litre de préparation, au lieu de 5 gr. de sulfite de potasse en dissolution.

VIII. — **IMPRESSION. (Séchage des pièces après —),** par MM. **Frères KOECHLIN.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1913, p. 809. Pli cacheté du 22 mars 1893).

Le présent pli a simplement pour but (au moment où nous allons construire un nouveau rouleau) de prendre date d'une modification apportée par M. JEANMAIRE, il y a six ou sept ans, à la manière de sécher les pièces après l'impression et qui consiste (à l'encontre de ce qui se fait généralement) à présenter sur la plus grande partie possible du parcours dans les chambres chaudes, le côté imprimé des pièces, aux plaques à vapeur, comme l'indique le croquis déposé avec ce pli.

De cette façon, la couleur reste maintenue sur l'endroit de la pièce. et l'on obtient des fonds plus unis et plus nourris

RAPPORT de M. Léon BLOCH, *sur le pli cacheté* de MM. KOECHLIN.

Vous avez bien voulu me charger de l'examen du pli cacheté N° 726, déposé le 22 mars 1893, par MM. Frères KOECHLIN.

M. JEANMAIRE nous y communique avoir fait établir les chambres chaudes de leurs machines à imprimer de manière à présenter le côté imprimé des pièces aux plaques à vapeur, contrairement à ce qui se fait habituellement.

Ce tour de main est destiné à produire pour l'impression des fonds, ou des dessins à fonds, des nuances plus nourries et plus unies. L'usage pratiqué et continuel de ce dispositif, dans cette usine, a démontré qu'il en était ainsi. en effet, et la majeure partie des chambres chaudes y fonctionne de cette manière.

L'application du fait en lui-même est simple et naturelle. La chaleur dilate des plaques saisit et sèche la surface extérieure de la couleur, et aspire, et par capillarité et par la raréfaction du coussin d'air chaud, une autre couche de couleur non encore séchée, vers la surface.

La pâte déposée sur le tissu a donc la tendance de

demeurer à l'endroit, plutôt que de traverser, comme c'est le cas lorsque l'envers se présente à la surface chaude, alors que, forcément, elle traverse inégalement.

Tout le monde sait, du reste, qu'une pièce passant en plein bain et séchée en une hotflue à plaques, présente une différence d'intensité entre les deux surfaces, et c'est le côté présenté qui est le plus foncé.

Quand la priorité de l'idée du pli qui nous occupe, j'ai trouvé des antériorités. La société alsacienne de constructions mécaniques, une des plus grandes productrices de machines à imprimer, a construit quelques chambres chaudes d'après ce principe, sinon rigoureusement observé depuis le moment où la pièce quitte le rouleau gravé jusqu'à sa sortie de l'étuve, comme c'est le cas pour la machine JEANMAIRE, du moins en majeure partie, et cela, dès 1883.

Si ce dispositif ne s'est pas popularisé davantage dans les indienneries, je l'attribue à ceci, c'est que le fait n'a été publié nulle part, et que l'idée ne s'est pas répandue

Je vous propose donc, Messieurs, vu l'intérêt que ce coup de main peut offrir aux imprimeurs, et malgré l'antériorité que je cite et qui laisse à chacun le sien, de publier au Bulletin le pli de MM. Frères KOCHLIN, suivi du présent rapport.

VIII. — **INDIGO. (Nouveaux rongeants sur — à l'aide de composés du brome)**, par M. **Maurice FREIBERGER**. (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1913, p. 811). Extrait des plis cachetés des 19 décembre 1892 et 11 novembre 1907.

Plis N°s 714 *et* 715. — Les rongeants-vapeur, décrits dans ces plis, contiennent des chlorates, du bromure d'ammonium et différents agents servant à activer l'oxydation ; ce sont des composés du fer, du chrome, de l'étain, du cobalt, du cuivre et de l'uranium. Quant on veut obtenir du blanc, on élimine les oxydes déposés par la réaction ; on les laisse au contraire sur le tissu, quand on veut faire une teinture ultérieure en rouge ou bordeaux d'alizarine.

Exemples :

Rongeants I.

525 gr. chlorate d'alumine 20° B°,
240 gr. épaississant d'amidon grillé clair chauffé à 50° C.
135 gr. bromure d'ammonium,
100 gr. hydroxyde de chrome préc.,
mettre à 1000 gr.

Rongeant II.

240 gr. chlorate de baryte épaissi,
370 gr. bromure d'ammonium épaissi.
250 gr. chlorate de soude épaissi,
60 gr. chlorure ferrique à 50° B°,
80 gr. acide citrique épaissi.
mettre à 1000 gr.

On épaissit à l'amidon grillé clair.

Rongeant III

En supprimant les composés de métaux lourds, les couleurs deviennent plus stables. On prépare le tissu cuvé avec :

15 kg sulfate d'alumine,
50 lit. eau,
9 kg cristaux de soude,
20 lit. eau,
1 kg 5 sulfate de cuivre.
le tout à 100 litres.

(1) Ces plis ayant été déposés aux archives, l'auteur a demandé la publication de ce résumé de leur contenu.

On imprime le blanc composé de :

333 gr. chlorate de baryte épaissi,
267 gr. bromure d'ammonium épaissi,
267 gr. bromure d'ammonium épaissi,
67 gr. épaississant d'amidon grillé clair,
66 gr. acide citrique épaissi,

mettre à 1000 gr.

Les chromates ayant donné des résultats favorables, on a essayé leur combinaison avec les chlorates, sous addition de bromure.

Le mélange très oxydant de chlorate d'alumine et de chromate de soude provoque l'inflammation du tissu au séchage ; on peut obvier à cet inconvénient en ajoutant du bromure à la couleur.

Rongeant IV

375 gr. chlorate d'alumine 20° B°,
200 gr. eau,
120 gr. amidon grillé clair,
220 gr. bromure d'ammonium,
62 gr. bichromate de soude,
17 gr. soude caustique 40° B°,
5 gr. acétate de soude,

mettre à 1000 gr.

L'indigo foncé est rongé en blanc pur, même dans les finesses, par un ou deux passages au petit Mather-Platt. On passe en soude caustique à 5° B°, laisse reposer, rince, acidule, lave à fond, et sèche. On peut obtenir, à côté du blanc, un enluminage bordeaux par addition d'alizarine, un jaune ou paille avec le jaune d'alizarine MLB et un vert avec le vert azoïque de Bayer ; mais il faut vaporiser plus longtemps que pour le blanc.

Pli N° 1790. — Le rongeant au chromate s'améliore par addition de sulfure de plomb et de sulfate de baryte, celui-ci étant précipité dans le milieu épaissi. La couleur ainsi constituée est plus stable et attaque moins la râcle et le rouleau. Il y a formation de sulfate de plomb dans le mélange et au vaporisage. Le sulfure de plomb est également utile dans les rongeants au chlorate, sans bromure.

Rongeant V.

360 gr. amidon blanc,
360 » british gum,
3050 » eau,
90 » chlorate de soude,
1210 » chlorate de baryte,
dissoudre et ajouter :
1140 » sulfate d'alumine,
1680 » bromure d'ammonium,
540 » bichromate de soude,
32 » acétate de soude,
540 » eau
74 » soude caustique 40° B°,
270 » huile de colza.
mettre à 10000 gr.

Cette couleur ronge bien l'indigo foncé et s'applique à l'indigo moyen, en la coupant comme suit :

850 gr. rongeant ci-dessus,
100 » épaississant,
50 » sulfure de plomb en pâte.

Le sulfure de plomb résulte de la réaction du sulfure de sodium sur l'acétate de plomb ; il doit être lavé jusqu'à élimination complète de l'acétate de soude formé.

L'épaississant contient :

800 gr. eau,
80 » amidon blanc,
120 » british gum.

Ces rongeants ont servi depuis l'année 1887 à imprimer plus de 150 millions de mètres de tissus teints en bleu cuvé. Les échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle de Mulhouse.

VIII. — **RESERVES** sur colorants de cuve par M. **BERTRAM** (D R P. A. 28.709 *Cl* 8).

Le procédé consiste dans les combinaisons suivantes :

1) L'emploi d'une réserve d'une composition nouvelle, agissant mécaniquement et chimiquement ; que l'on peut considérer comme un apprêt protecteur et qui se compose d'au moins 50 volumes pour cent de résine et de cire en combinaison avec des graisses ou des acides gras et aussi des sels convenables désignés plus loin de métaux lourds comme le cuivre et le plomb.

II) L'emploi d'une machine à teindre à la cuve, pour la teinture en indigo ou autres colorants de cuve ; cette machine à teindre étant accouplée avec une machine à rouleaux.

On obtient un mélange convenable des composants graisseux et résineux de l'apprêt-réserve en fondant ensemble la cire ou ses équivalents avec de l'acide stéarique et en ajoutant une quantité déterminée d'huile terpentine. La fusion rend très intime le mélange si l'on agite soigneusement. Nous donnons un exemple :

Préparation de la teinture à imprimer :

Base résineuse :	36,3 kg.	de cire,
»	4,5 kg.	acide stéarique.
»	38 lit.	huile terpentine,

sont fondus ensemble. On passe dans un fin tamis.

»	1,4 kg.	Amidon,
»	1,4 »	British gum.,
»	3,6 »	Sulfat de cuivre,
»	11,4 »	Eau,
»	7,3 »	Acétate de plomb,
»	0,3 »	Sulf.
Réserve	3,81	base grasse,
»	7,61	base résineuse.

La base grasse introduite dans une marmite est chauffée à fusion. On ajoute alors très lentement et en agitant fortement la masse résineuse. Après mélange complet, on passe au tamis fin.

Revendication.

1) Procédé de réserves en colorants de cuve sur tissus textiles revendiquant l'impression sur l'étoffe d'un apprêt-réserve agissant mécaniquement et chimiquement, contenant au moins 50 volumes pour cent de substances grasses ou résineuses et la teinture immédiate dans la machine à teindre à la cuve.

2) Un apprêt-réserve de la composition donnée plus haut est caractérisé par une teneur d'au moins 50 volumes pour cent de composés gras ou résineux, ou gras et résineux.

P. H.

VIII. — **PARA NITRANILINE** Sur la —, par M. **THOMAS BROCKLEHURST.** (*Textile colorist*, 1913, 333).

Ce très intéressant composé conserve toujours une grande importance dans l'impression d'articles de coton pour la production de teintes rouge turc, bon marché, solides au lavage, mais moins à la lumière. Le plus grand inconvénient que l'on rencontre dans l'impression de ce rouge paranitraniline est le peu de stabilité et la désagréable tendance à mousser que possède la pâte contenant le diazo ; la solution des différents problèmes que permettent d'éviter ces inconvénients a fourni aux chimistes un vaste champ d'expérience.

FRIEBERGER qui, à ce sujet a fait de nombreuses recherches, spécialement dans le but d'augmenter la stabilité de la couleur signale l'emploi d'acides organiques forts ou de faibles acides inorganiques au lieu d'acide acétique pour la neutralisation du diazo-chlorure et la substitution au β-naphtol de dérivés carboxylés de ce dernier.

A la suite de plusieurs expériences j'observai que pour obtenir un rouge brillant, doué d'un faible reflet bleuté, il était nécessaire d'ajouter au β-naphtol une quantité variant de 5 à 10 % de faible β-naphtol monosulfoné avec un faible excès de soude caustique en plus de la quantité nécessaire à la formation du mononaphtolate de soude .

Parmi les différents acides que j'ai essayé comme agents de neutralisation pour remplacer l'acide acétique, l'acide phosphatique, sous forme de phosphate acide de soude donne des résultats analogues à l'acide acétique, l'acide oxalique, donne un rouge plus stable, mais plus jaunâtre, l'acide tartrique à l'état de sel de Seiguette donne une très belle nuance mais le diazo tartrate possède la propriété de se décomposer très aisément, beaucoup plus facilement que l'acétate ; j'essayai alors un mélange d'acétate de soude et de sel de seiguette, employant la quantité d'acétate exactement nécessaire à la neutralisation de l'acide libre et ajoutant ensuite le sel de seiguette pour transformer le diazochlorure en diazotartrate, mais les résultats obtenus ne furent pas meilleurs.

L'emploi de ces acides organiques ou inorganiques qui, à part le phosphate de soude sont plus coûteux que l'acétate semble donc n'offrir aucun avantage. Pour certains rouges bleutés on obtient d'excellents résultats à l'aide d'acétate d'alumine, d'acétate de chaux ou même de tartrate d'alumine pour neutraliser l'acide libre et le diazo-chlorure ; si l'emploi simultané d'autres colorants basiques ou au chrome rend un vaporisage nécessaire le rouge pourra être rendu plus solide et plus bleu par l'addition de sels d'alumine et d'une légère quantité de Rhodamine.

Certains dérivés sulfonés du naphtalène possèdent la propriété d'augmenter la stabilité du diazo sel par exemple le para Durol (BAYER) qui est assez employé dans ce but. Les nuances ainsi obtenues sont peu différentes du rouge ordinaire car on emploie une très faible quantité de ce composé que l'on ajoute à la pâte, avec l'acétate de soude, au moment de son emploi, on obtient des nuances très belles et très stables en remplacant l'acétate de soude par le tartrate d'alumine ou l'acétate de chaux éventuellement avec addition d'une faible quantité d'acide acétique libre.

Emploi de la paranitraniline en teinture

On emploie également beaucoup la solution diazotée de p-nitraniline en teinture en la copulant sur la fibre avec certains colorants directs préalablement teints et dont la solidité au lavage est ainsi augmentée. Il n'est pas très nécessaire dans ce cas d'introduire dans le bain de diazo des substances devant augmenter la stabilité puisqu'en général il est employé à peine 20 minutes après sa préparation et qu'il puisse même être conservé plusieurs jours à l'état de chlorure. Il y a cependant lieu de mentionner que cette solution diazoïque se conserve très aisément dans des bacs couverts munis d'un robinet à 10 cm environ au-

dessus du fond et permettant ainsi de séparer le liquide clair des parties insolubles pouvant se déposer au fond ou flotter à la surface. Malgré la facilité avec laquelle se prepare et se conserve cette solution de paranitraniline diazotée, la plupart des teinturiers préfèrent encore employer les produits diazotés à l'avance que l'on rencontre dans le commerce sous forme de poudres tels que le Nitrazol, le Parazol F. B. dont 5 parties 1/2 équivalent à 1 partie de base paranitraniline et qui doivent, avant d'être employés être broyés en pâte, dissous dans l'eau, filtrés et neutralisés à l'aide de carbonate ou d'acétate de soude.

Effet du traitement ultérieur à la paranitraniline

L'emploi de paranitraniline dans ce cas offre l'avantage d'augmenter considérablement la solidité au lavage, mais en revanche, possède l'inconvénient de diminuer la solidité à la lumière du colorant. Cette solidité à la lumière peut en revanche être augmentée par l'addition au bain de copulation, de sels métalliques qui ne modifient pas la couleur dans le cas de teintes vertes, olives, brunes ou noires et la rendent légèrement plus foncée dans le cas de nuances fauves ou rouges. On emploie dans ce but l'acétate de cuivre que l'on forme directement dans le bain à l'aide d'égales quantités d'acétate de soude et de sulfate de cuivre avec ou sans addition de bichromate de potassium et d'acide acétique. On peut employer par exemple, pour copuler sur un colorant direct noir :

2 % paranitraniline diazotée avec
5 % acide chlorydrique
1,125 % nitrite de soude

en ajoutant au moment d'introduire la marchandise dans le bain :

10 % acétate de soude
2 % acide acétique à 30 %
5 % sulfate de cuivre
2 % bichromate.

On y travaille la marchandise 20 minutes à froid, rince, savonne et lave. La quantité de cuivre employée dans ce cas d'un colorant noir est relativement grande et doit être réduite proportionnellement dans le cas de couleurs plus claires suivant l'éclat de la couleur que l'on désire atteindre. Le cuivre, comme le chrome, est rapidement absorbé à froid et en même temps préserve la dissolution diazotée d'une trop rapide décomposition même au cas où la température du bain s'élèverait légèrement comme cela peut se produire en été. Beaucoup de colorants noirs directs traités au sulfate de cuivre, chrome et acide acétique tournent du violet foncé au brun foncé, solide à la lumière tandis qu'en employant la méthode décrite ci-dessus, une plus grande quantité de cuivre est absorbée et l'on obtient des noirs beaucoup plus foncés, plus solides au lavage et également solides à la lumière. Pour la teinture d'articles de coton en pièces, ce procédé donnera d'excellents résultats en employant les noirs directs foncés E extra et R.W extra qui peuvent être parfaitement rougés à l'aide du Rougalite C ainsi que les noirs para R. et O. extra conc. Le noir Colombia B. traité seulement par la paranitraniline donne une teinte brune ; en ajoutant 3 % de sel de cuivre on obtient une très beau noir.

L'Ecarlate para G extra devient plus foncé et plus bleu suivant la quantité de cuivre employée.

Le Jaune para R devient plus vert et plus foncé.

Le Vert para G devient légèrement plus bleu et à peine plus foncé.

La Chrysamine G beaucoup plus verte et plus foncée.

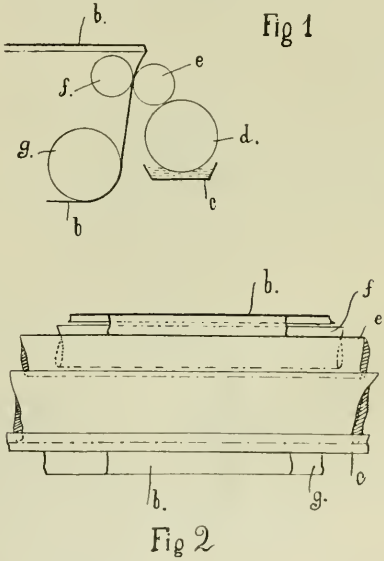
Les Benzobrun R extra, plus brun plutôt orange G ainsi que les noirs Zambèze BR et D, Brun au chrome R Bleu para B et R traités avec cette combinaison au cuivre ne donnent pas de colorations différentes de celles obtenues par la copulation avec la paranitraniline seule.

Dans la plupart des cas, on obtient, en employant le bichromate en même temps que le sulfate de cuivre et l'acétate de soude, des teintes plus brillantes et légèrement plus solides au lavage que par l'emploi de sel de cuivre seul. P. H.

c). Machines et appareils

VIII. — **IMPRESSION sur métier à tisser**, par MM. **J. B. DELONNE** et **J. A. BADOLLE** (B. F. 463.161).

Sur le bâti d'un métier à tisser quelconque, et du côté où le tissu sort terminé *b*, on a disposé un bac *e*, un rouleau encreur *d* tourne au-dessus du bac et vient imprégner le rouleau imprimeur *e* qui se trouve un peu au-dessus et sur le côté du dit rouleau encreur *d* ; une règle fixée sur les côtés du bac, pouvant se régler en tous sens permet d'enlever le trop plein de la couleur ou de la pâte qui se trouve sur le rouleau en-



Appareil pour imprimer sur métier à tisser
Fig. 1. Coupe. — Fig. 2. Vue de face

creur non représenté ; derrière le tissu *b* est un autre rouleau tendeur *f* ; au-dessous du bac *c* se trouve un rouleau d'ensouple *g*. Ces différents rouleaux sont mis en mouvement au moyen d'un mécanisme quelconque, par exemple, des rouleaux d'entraînement qui prennent leur mouvement sur celui du métier à tisser lui-même.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : l'étoffe *b* étant tissée, passe entre le rouleau *f* et va s'appuyer sur le rouleau imprimeur *t* qui est gravé ou en relief, l'encre ou la couleur lui étant transmise par l'intermédiaire du rouleau encreur *d* ; l'étoffe

passe derrière le bac *c* et va s'enrouler sur le rouleau d'ensouple *g* ; on a ainsi très simplement et très rapidement une impression d'une seule couleur permettant d'obtenir un tissu de fantaisie.

Deux dispositifs sont placés de chaque côté du métier et fixés après les bâtis du dit métier permettant au moyen de vis de réglage d'avancer ou de reculer le rouleau imprimeur sur l'étoffe qui va s'imprimer de sorte que l'on peut donner au moyen de ces dispositifs. la pression voulue pour imprimer.

IX. — APPRETS

IX. — **COTON ressemblant à la soie** par MM. **L. HERMODORF et B. TEUFERY.** (B. F. 463.073).

Le présent procédé consiste en ce que l'on donne d'abord au coton, à l'état mercerisé ou non, éventuellement après teinture, un toucher soyeux, puis on le lustre ensuite

On donne tout d'abord au coton un toucher soyeux. de préférence en le soumettant à un bain de savon énergique et en le traitant ensuite au sortir de celui-ci sans le sécher, dans un bain acide (par exemple d'acide acétique, sulfurique, formique, lactique, borique, etc.). Le coton ainsi muni du bruissement ou craquant de la soie .est ensuite soumis à un traitement correspondant au lustrage. A cet effet, on le soumet à une forte pression, en écheveau ou tissé, à l'aide de calandres dont les cylindres peuvent être munis de cannelures fines et nombreuses.

La matière traitée d'après le présent procédé possède un toucher un peu craquant, voisin de celui de la soie naturelle, et un très beau brillant.

Grâce au lustrage consécutif, on enlève au fil la plus grande partie de son craquant.

D'autre part, avec le fil lustré ordinaire ou mercerisé, le bobinage ou autre travail ultérieur est rendu très difficile étant donné que les fils se trouvent collés ensemble, tandis qu'avec le présent procédé, ce défaut est complètement évité, les fils ne se collant pas ensemble. Naturellement, ce dernier effet se fait tout spécialement sentir avec le fil traité par le présent procédé.

En employant du coton mercerisé, on obtient un produit analogue à la soie.

IX. — **TISSU DE COTON. Effets de courbures dans un** — par MM. **NEYRET Frères** (B. F. 463.764).

On opère sur tissu, non mercerisé, pour obtenir des effets de retraits. entr'autres le cintrage des bandes de tissus employées pour ceintures.

Le procédé très simple imaginé, destiné à remplacer la confection manuelle de ces bandes cintrées, consiste à tremper le tissu fabriqué, perpendiculairement à sa lisière et ceci sur une seule lisière, dans un bain astringent, l'autre lisière restant à une certaine hauteur au-dessus du bain. On plonge dans celui-ci une plus ou moins faible hauteur de tissu et on laisse cette partie du tissu plus ou moins longtemps dans le bain, suivant l'effet cherché. Le liquide monte progressivement dans le tissu par capillarité et opère le retrait désiré.

En pratique, la bande de tissu peut être enroulée sur elle-même avant le traitement, de façon à ce qu'on puisse, en somme. traiter une grande longueur de tissu, en une seule fois.

IX. — **TISSU. Guideur automatique pour** — par M. **C.-M. DIDIER** (B. F. 408.590/18206).

1 et 2 sont les deux rouleaux entre lesquels circule la lisière du tissu ; le rouleau supérieur 2 est monté sur un support 3, lui-même suspendu en son milieu et articulé en 4 sur l'extrémité d'une potence 5 solidaire du manchon 6, lequel manchon peut coulisser verticalement le long de la colonne 7 sans tourner par rapport à cette colonne.

Grâce à cette disposition, le rouleau supérieur peut se déplacer par rapport au rouleau inférieur sans que les axes de ces deux rouleaux restent parallèles, et l'on rend impossible le coincement du manchon 6 sur la colonne 7, coincement qui peut se produire lorsque. dans le cas où l'axe du rouleau supérieur est solidaire de ce manchon, un nœud du tissu ou tout autre obstacle vient s'engager entre les rouleaux.

Un autre perfectionnement consiste dans la disposition de la pince qui saisit la lisière lorsque le tissu dévie ; cette pince est formée de deux branches dont l'une 8 fixe, est disposée à l'extrémité du bras 9 solidaire de l'équipage 10 mobile autour de l'axe vertical 11-12, et dont 13, est vissée dans un filetage 14 pra-

Fig. 1.

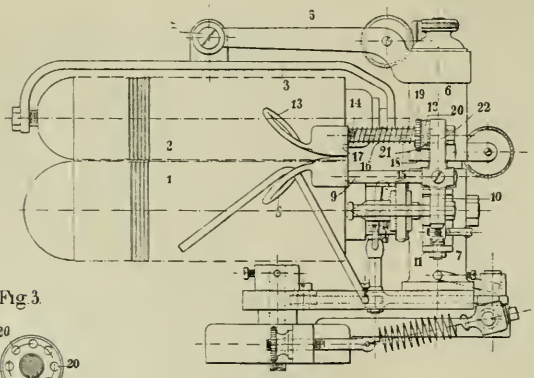


Fig. 2.

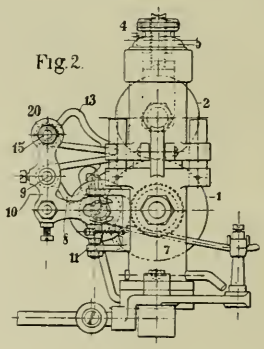


Fig. 3.

tiqué à l'extrémité du bras 15, également solidaire du même équipage 10 ; un ressort à boudin 16, qui entoure ce bras 15, est fixé, d'une part, en 17 sur la branche de pince 13, et, d'autre part, en 18, sur une bague 19, engagée sur le bras 15 et folle sur le dit bras. Sur cette bague 19 sont pratiquées circulairement des encoches 20 susceptibles de recevoir un ergot 21 fixé sur la pièce 22 qui supporte les bras 9 et 15 de l'équipage. Ce dispositif permet de modifier à volonté la tension du ressort 16 afin de régler la force avec laquelle la branche 13 peut saisir la lisière ; il suffit, pour cela, de dégager la bague 19 de l'ergot 21, en faisant glisser cette bague le long du bras 15, de faire tourner ensuite la dite bague dans un sens ou dans l'autre, suivant que l'on veut tendre ou détendre le ressort 16, et de l'engager à nouveau dans l'ergot 21 par celle de ses encoches venue en regard de cet ergot.

IX. — **Courroie divisée pour la commande des rouleaux travailleurs de machines à lainer**, par M. **A. MULLERS** (B. F. 463.682).

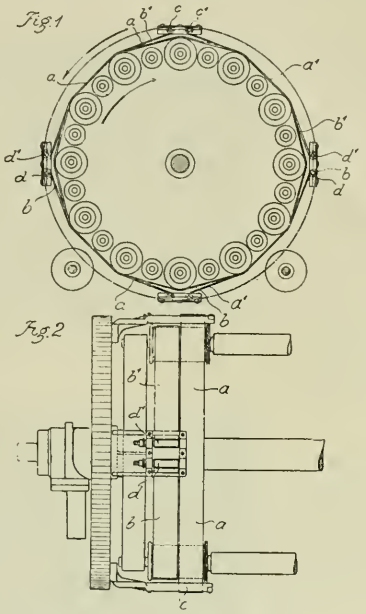
Les rouleaux travailleurs des machines à lainer à tambour sont généralement commandés par des courroies entourant des poulies reliées à ces rouleaux.

Au début, on n'a utilisé à cet effet qu'une seule courroie maintenue par un étrier. Celui-ci était fixé à un roue et agencé de manière à pouvoir être plus ou moins tendu d'une manière simple. Toutefois, cette disposition présentait deux inconvénients importants. D'une part, le contact était interrompu pendant un court laps de temps entre les rouleaux et la courroie à l'endroit où se trouvait l'étrier, et, d'autre part, la tension de la courroie était très inégale, c'est-à-dire que sa tension augmentait constamment du point de commande au point commandé. Cette différence de tension croissait avec le nombre de rouleaux de la machine. Plus le nombre des rouleaux était grand, plus il fallait tendre la courroie pour qu'elle fut encore efficace ou point de travail ; il en résultait une surtension partielle de la courroie.

Pour remédier au premier inconvénient qui résidait dans le fait que la courroie ne touchait pas partout les rouleaux travailleurs, on a utilisé, au lieu de la courroie large unique, deux courroies étroites parallèles dont les étriers étaient disposés l'un en face de l'autre. Toutefois, cette disposition présentait également le sérieux inconvénient qu'il fallait appliquer une forte tension, c'est-à-dire surtension des courroies.

Pour éviter dans une certaine mesure cette surtension on a fait usage de deux demi-courroies, dont chacune entourait la moitié du rouleau travailleur. De cette façon, la différence de tension de la courroie était considérablement réduite, mais, par contre, il se présentait l'inconvénient que les rouleaux restaient pendant un court laps de temps hors de contact avec les courroies aux deux endroits où se trouvaient les étriers de ces dernières.

Pour supprimer ces deux inconvénients et obtenir que les rouleaux restent en contact avec les courroies, la différence de tension des courroies étant réduites à un minimum. On emploie la disposition suivante :



Courroie divisée pour commande des rouleaux travailleurs de machine à lainer

Fig. 1. Coupe transverrale. — Fig. 2. Coupe longitudinale

On utilise deux fois deux demi-courroies *a*, *a'* et *b*, *b'* et que leurs points d'attache *c*, *c'* et *d*, *d'* sont déplacés de 90° l'un par rapport à l'autre.

Au lieu des deux courroies divisées en deux parties on pourrait évidemment utiliser également deux courroies divisées en trois parties de manière qu'il y ait un nombre proportionnellement supérieur de points d'attache déplacés l'un par rapport à l'autre.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 10 MARS 1914

II. — PRODUITS CHIMIQUES

Organiques

Procédé pour produire des substances ressemblant au caoutchouc [F. BAYER] (2e add. 18.166 du 1er juillet 1913-6 fév. 1914 au B. F. 434.989).

Procédé de préparation et d'obtention de l'aldol en partant de l'aldéhyde acétique [CONSORTIUM FUR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE] (B. F. 461.734 du 23 août 1913-9 janv. 1914).

On fait agir, sur l'aldéhyde, les métaux alcalins ou alcalino-terreux ou leurs composés solubles dans l'aldéhyde en quantités inférieures à 5 %. On distille dans le vide.

Perfectionnements dans la fabrication de butadiène et de ses homologues [W. H. PERKIN et F. E. MATTHEWS] (B. F. 461.829 du 21 juillet 1913-12 janv. 1914).

On chauffe le butylène (autre que le 1-2) avec ou sans catalyseurs .

Procédé de préparation d'hydrocarbures aliphatiques avec des polyméthylènes ou des mélanges

contenant des polyméthylènes [STEANA ROMANO PETROLEUM GESELL] (B. F. 462.073 du 2 sept. 1913-19 janvier 1914).

On réduit les hydrocarbures non saturés obtenus par distillation destructive des polyméthylènes.

Procédé pour la fabrication du sel de chaux de l'acide acétylsalicylique [STÉ CHIMIQUE USINES DU RHÔNE] (B. F. 462 161 du 3 sept. 1913-21 janv. 1914).

On introduit de l'ammoniaque dans une solution alcoolique d'acétyl salicylique et de chlorure de calcium.

Procédé pour la préparation de l'acide méthylphénylglyciarsinique et de son produit de réduction d'acide arsénométhylphényl-glycinique [LES ETABLISSEMENTS POULENC ET K. OESCHSLIN] (B. F. 462.276 du 18 nov. 1912-23 janv. 1914).

Procédé d'obtention d'alcool benzylique [F. W. KLEOER] (B. F. 462.438 du 10 sept. 1913-27 janv. 1914).

On traite par la chaleur en présence d'eau, le chlorure de benzyle mélangé intimement avec de l'hydrate de magnésium ou de zinc.

Procédé d'obtention des éthers benzyliques d'acides gras inférieurs ainsi que de l'alcool benzylique en partant du chlorure de benzyle [F. W. KLEVER] (B. F. 462.439 du 10 sept. 1913-27 janvier 1914).

Procédé de fabrication de produits d'addition hydrohalogénés de l'acétylène [CHEM. FAB. GRIESHEIM-ELEKTRON (B. F. 462.111 du 17 sept. 1913).

Halogénation en présence de catalyseurs liquides, en solution ou en suspension.

III. — MATIERES COLORANTES

Organiques artificielles

AZOIQUES. — **Procédé de production de nouveaux procédés monoazoïques** [F. BAYER] (1r add. 18.248 du 2 oct 1913-28 fév. 1914 au B. F. 457.840).

On remplace les aminoacidyliques des aminosalicyliques par leurs dérivés aminobenzimidazoliques ou *p*-aminophényloziminiques.

AZOIQUES. — **Procédé de production de nouveaux colorants monoazoïques insolubles dans l'eau** [F. BAYER] (B. F. 458.641 du 31 mai-15 oct. 1913).

Combinaison des dérivés halogénés de l'aniline avec les produits de condensation de l'ester-acétyl-acétique et des éthers des p-amino-phénols.

Avec l'o-chloraniline et la *p*.-anisidine acéto-acétique (p. f. 115-116° C) on a un jaune pur convenant à la préparation des laques.

Avec la 2.5 dichloraniline et la *p*.-phénétidine on a aussi un jaune pur.

Procédé de production de nouveaux colorants azoïques [F. BAYER] (B. F. 463.844 du 20 oct.1913-5 mars 1914).

On part des diazoïques des aminobenzoylamines substitués. Avec la p-aminobenzoyl-éthyl-α-naphtylamine et la 1. phényl, 3 méthyl, 5 pyrazolone monosulfonique on a un jaune pur teignant la laine.

Avec la *p*.-amino benzoyl diphénylamine, et l'α méthylindol sulfonique on a aussi un jaune.

Avec la *p*-aminoanisoyl-diphénylamine, et le 1.-naphtol-4-sulfonique on a un rouge écarlate.

INDIGO. — **Procédé de préparation de matières colorantes indigoïdes** [KALLE] (B. F. 463.772 du 4 oct. 1913-4 mars 1911).

On condense le *p*-oxy 1-2 naphtocarbazol avec les dérivés *alpha* de la chlorisatine. Le colorant formé renferme un seul atome de chlore et a des propriétés meilleures que le colorant de la D. R. P. 241.997 qui renferme deux atomes de brome.

COLORANTS SOUFRES. — **Procédé pour la production de colorants sulfines jaunes et bruns pour coton** [L. CASSELLA] 1re add. 18.270 du 26 déc. 1912-9 mars 1914 au B. F. 460.256).

On chauffe au bain d'huile 6 heures à 180-200° C. 50 k. amino-éthylcarbazol, 50 k. benzidine et 300 k. soufre. Puis on met dans des cadres et chauffe au four à 210-240° C, 6 heures.

Le colorant teint le coton, sur cuve, en jaune-citron résistant au lavage et au chlore.

CORRESPONDANCE

Nous avons reçu la lettre suivante :

Monsieur Léon Lefèvre

Directeur général de la *Revue Générale des Matières Colorantes*.
4, Rue de Stockholm,
Paris.

Monsieur,

« Dans le N° 207 du 1er Mars de la *Revue Générale des Matières Colorantes*, le Dr Em. BECHTEL mentionne un procédé pour la fabrication de l'article Gros Bleu avec envers clair uni, qui est identique (abstraction faite des matières colorantes employées), à celui étudié chez nous, il y a plusieurs années, et qui, entr'autres, fut communiqué par nous au commencement de l'année 1908 à une fabrique d'impression sur tissu de la Haute Italie à laquelle nous adressions à l'appui des échantillons de ce genre obtenus avec nos :

Violet Electro R N° 1112 ;
Bleu Electro GS N° 1145 ;
Vert Electro B N° 1117 ;

et rongés en blanc au Chlorate-prussiate.

» Nous ne sachions pas que cet article ait été produit de cette manière avant les communications que nous en avons faites, et croyons pouvoir revendiquer la priorité de ce procédé.

» Agréez, etc... »

WEGELIN, TETAZ ET C°.

P.-S. — Inclus quelques échantillons faits à cette époque avec ce procédé sur tissus très ordinaires *italiens*, avec les moyens très rudimentaires dont nous disposons au laboratoire.

Nous avons communiqué cette lettre à notre collaborateur qui nous a envoyé la réponse suivante :

Crusinalla, le 19 mars 1914.

Monsieur le Directeur de la Revue,

« Je regrette d'être obligé de répondre à la lettre de la maison WEGELIN, TETAZ ET C°, que vous me communiquez, que j'ai déjà, en août 1907 employé pratiquement chez FERD. MOHLAU ET FILS à Dusseldorf, le procédé dont j'ai fait mention dans l'article paru le 1er mars dans cette Revue.

« Il me semble donc, mes essais étant encore bien antérieurs à cette date, que la dite maison ne peut guère en revendiquer la priorité.

« Veuillez recevoir mes salutations distinguées.»

Dr EM. BECHTEL.

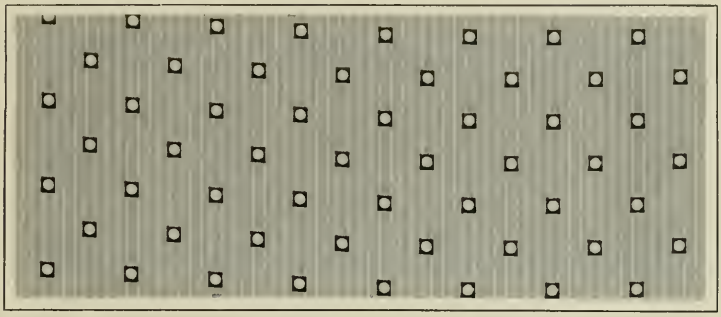
Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE

Lille. — Imp. G. SAUTAI

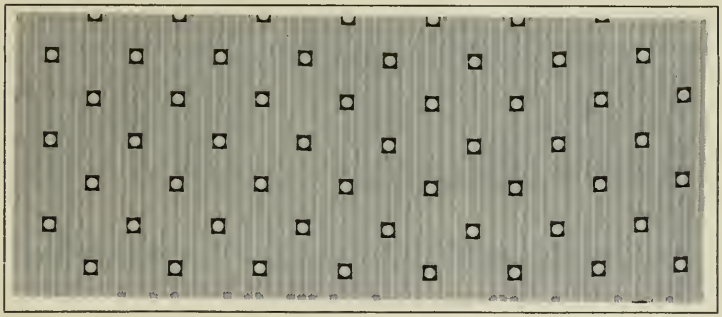
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

NOIR CIBA R et G

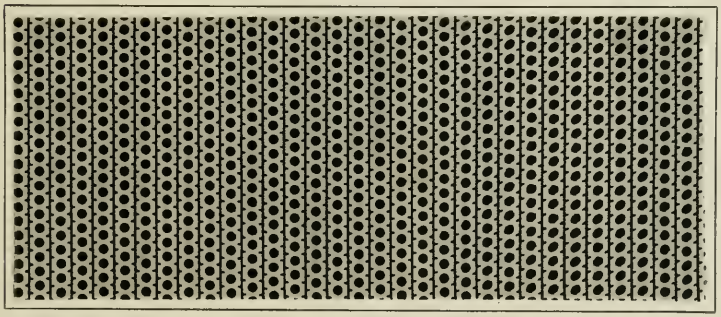
en pâte



Noir Ciba R



Noir Ciba G



Noir Ciba R

SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE À BÂLE

USINE-SUCCURSALE À ST. FONS PRÈS LYON

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 209. — Tome XVIII — 1er Mai 1914

AFFINITE DES PARADIAMINES POUR LES FIBRES

par M. Iaromir FRANĚK

L'objet de cet article est l'action de quelques amines aromatiques, principalement des paradiamines, sur les fibres animales, et le coton mordancé au tannate d'antimoine, ou imprégné d'huile pour le rouge turc et finalement la production de colorants azoïques insolubles directement sur les fibres animales.

J'ai employé, pour les assais, les amines et les diamines suivantes : aniline, benzidine, tolidine, éthoxybenzidine, o-dichlorbenzidine, dianisidine, benzidinesulfone, nitrobenzidine, diaminocarbazol (B. A. S. F.), diphényline, naphtylène-diamine, 1,5 et 1,8, métaphénylène-diamine, métatoluylène-diamine, paraphénylène-diamine. L'éthoxybenzidine a été employée sous la forme de son sulfate, les autres sous forme de chlorhydrate ou dichlorhydrate.

Essai 1. Les petits morceaux de coton non mordancé, mordancé au tannate d'antimoine, coton imprégné de l'huile pour rouge turc F (B. A. S. F.) 1 : 5 et séché, coton mordancé à l'oléate d'alumine, enfin la laine préalablement lavée à fond avec de l'eau distillée, ont été traités pendant 1 heure 1 4 au bouillon dans une dissolution de 20 % dichlorhydrate de benzidine (calculé d'après le poids de l'étoffe). On sort alors les morceaux et on les lave avec de l'eau distillée. Ensuite en met tous les morceaux en même temps dans un bain froid contenant 2,5 % de nitrite de soude et 7,5 % d'acide chlorhydrique à 20° Bé. On les laisse dans ce bain pendant environ 20 minutes et on les rince ensuite dans de l'eau froide acidulée d'un peu d'acide chlorhydrique, puis dans de l'eau froide sans acide et on les met dans le bain développateur froid contenant — dans ce cas — la solution de bétanaphtolate de soude et on les laisse une demi-heure. En sortant de ce bain, les morceaux ont été très bien lavés avec de l'eau distillée.

Le résultat de cet essai est le suivant : le coton non mordancé était très légèrement teint en rose très clair, au point de vue tinctorial c'était nul ! Le coton mordancé au tannate d'antimoine était d'une nuance rouge brun assez foncée, de même que le coton mordancé imprégné de l'huile pour rouge turc F (B. A. S. F.) ; le coton mordancé à l'oléate d'alumine n'était presque pas teint. Quant à la laine, elle était colorée en rouge foncé, comme la laine teinte avec la roccelline.

Essai 2. Comme la laine a donné un assez bon résultat il était intéressant à voir comment elle se comporterait avec différentes qualités du dichlorhydrate de benzidine. On prend 4 morceaux de l'étoffe en laine et on les traite dans les bains contenant 5 %, 10 %, 20 % et 40 % dichlorhydrate de benzidine (calculé sur le poids de la laine). Enfin un morceau de laine a été traité dans de l'eau distillée sans addition quelconque. Les conditions de fixage, de diazotation et de développement étaient les mêmes que dans l'essai 1. Les morceaux de laine traités dans la solution de dichlorhydrate de benzidine étaient fortement colorés mais d'une intensité différente. Seulement la différence de la nuance de 20 % et 40 % n'était pas grande. Le morceau de laine, traité dans de l'eau distillée sans addition quelconque, était teint en rose très pâle, jaunâtre. P. RICHARD (1) a démontré que la laine contient le groupe amino en la diazotant et copulant avec les phénols et c'est pour cette raison qu'on a mis aussi la laine non traitée dans la solution de dichlorhydrate de benzidine. F. OBERMAIER (2) propose de diazoter la laine et de la copuler ensuite avec des amines que l'on diazote de nouveau pour les copuler avec différents phénols ou amines. D'après BENTZ (3) et FARELL la laine diazotée à toutes les propriétés qu'ont les dérivés diazoïques, elle donne la réaction de GRIESS et de SANDMEYER. Mais l'azote qu'on peut diazoter dans la laine, est seulement une proportion de 1 à 1,2 % de l'azote total de la

(1) *Bulletin de Mulhouse* 1888. *Chemiker Zeitung* 1888, 1378.
(2) *Brevet allemand* n° 73.093.
(3) *Journ. Soc. Chem. Industry* 1897, 406.

laine et c'est pour cela que cette réaction est sans valeur pratique pour la teinture de la laine. Le résultat de l'essai ci-dessus a démontré que la laine dans cette expérience n'était pas diazotée parce qu'elle ne s'est presque pas colorée dans le bain développateur de bétanaphtolate de soude par contre la laine traitée d'abord dans un bain de dichlorhydrate de benzidine au bouillon se colore fortement en rouge. Il est très intéressant à constater que la benzidine, seule diazotée et copulée avec le bétanaphtol donne une matière colorante azoïque brun foncé — puce de benzidine, — nuance que l'on emploie souvent dans la teinture et l'impression du coton. Il est donc probable qu'un groupe amino de la base benzidine fixée sur la laine est entré en réaction avec la partie acide de la laine et a perdu son pouvoir de se laisser diazoter et par conséquence, les matières colorantes obtenues sur la laine traitée par le dichlorhydrate de benzidine sont des colorants monoazoïques dont les nuances sont différentes des colorants tétrazoïques de la benzidine seule. Il est aussi probable que le colorant formé sur le coton mordancé au tannate d'antimoine ou à l'huile pour rouge turc est analogue à celui formé sur la laine, il est possible qu'un groupe amino de la benzidine se soit fixé sur le tannin et sur l'acide gras de l'huile pour rouge turc, et ce groupe n'est plus diazotable. Par contre sur le coton mordancé à l'oléate d'alumine il n'y a pas de fixation de benzidine, parce que l'acide gras est déjà saturé par l'alumine.

Essai 3. La laine était traitée au bouillon dans un bain contenant 10 % de bichlorhydrate de benzidine (calculé sur le poids de la laine)), après avoir été lavée à l'eau froide elle était diazotée et lavée de nouveau. Après on l'a coupé en 6 morceaux égaux. Chaque morceau était développé dans un développateur différent. Les résultats étaient les suivants : avec le bétanaphtol on obtient un rouge, avec l'acide aminonaphtolesulfoconjugué j :

$$C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} NH_2\ (2) \\ OH\ (8) \\ SO_3H\ (6) \end{array} \right.$$

un rouge jaune brun ; avec l'éther de l'aminonaphtol (Cassella) un bleu ; avec la métatoluylène-diamine un beau brun rouge, avec l'aminodiphényleamine un olive très faible. Enfin le sixième morceau de laine diazotée, qui est déjà coloré en orange, était traité dans un bain chaud contenant 3 gr. de soude Solvay (pour 1 litre de bain), la coloration de la laine est changée en jaune, il n'y a pas formation d'une matière colorante mais il y a transformation du groupe diazoïque —N N en un

Cl

groupe — (OH).

Tous ces essais ont démontré que les diamines se fixent sur le tannin, les acides sulfoconjugés gras et sur la laine comme les matières colorantes basiques, c'est-à-dire comme leurs bases. Il est intéressant qu'on puisse encore diazoter, sur la fibre, la diamine ainsi fixée et la copuler avec les phénols et les amines ; on obtient ainsi la coloration sur la fibre dont la nuance ne correspond pas à la matière colorante tétrazoïque :

$$OH.\ R'—N_2—R—R—N_2.\ R'.\ OH$$

mais plutôt à la matière colorante monoazoïque :

$$H_2N—R—R—N_2.\ R'.\ OH$$

Bref, un des groupes amino de la diamine a perdu sa propriété de se laisser diazoter, étant combiné avec le tannin, les acides gras ou avec « l'acide » de la laine. J. Pokorny a fait l'observation (Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse 1893, 282) que la fibre animale absorbe les amines *libres* que l'on peut alors diazoter sur la fibre et copuler avec les composés habituels. Puisque *les sels ne sont* pas absorbés par la fibre on est obligé d'employer — par exemple — une solution alcoolique de la naphtylamine, ce qui est contraire aux usages industriels. Il paraît aussi que la coloration n'est pas toujours pareille (*Jahrbuch der Chemie*, Meyer, 1893). Nous lisons dans « *Neuere Färbetheorien* de D' Carl J. Schwalbe », page 170 ; Les sels des bases organiques comme l'aniline, la benzidine sont absorbés en quantités équivalentes (c'est-à-dire par la fibre animale).

D'après Vorlaender et Perold la quantité fixée est subordonnée à la dissociation hydrolytique des sels en solution ; plus la solution est diluée plus grande est la quantité proportionnelle. Les acétates se fixent mieux que les chlorhydrates. Les auteurs considèrent cette fixation comme une réaction additionnelle. (*Annalen der Chemie* **345**, 288-302).

L'auteur a répété les essais de Vorlaender et Perold et a trouvé que les chlorhydrates de paradiamines se fixent plus sur la laine dans une solution neutre que dans une solution acide. On peut aussi fixer les paradiamines sur la laine en la traitant dans une solution froide de chlorhydrate, ou on peut la foularder avec cette solution et sécher à l'air libre à la température ordinaire. Dans ce dernier cas une petite quantité de diamine restée sur la fibre fixée mécaniquement tombe pendant la diazotation dans le bain de diazotage. Si l'on plonge, après la diazotation, la laine dans un bain froid de bétanaphtolate de soude elle se colore par la matière colorante monoazoïque fixée sur elle :

$$H_2N—R—R—N_2.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$$

Par contre si l'on prend la laine imprégnée d'une solution de bétanaphtolate de soude et séchée à l'air libre et si on la met dans une solution, neutralisée, par l'acétate de soude, de paradiamine diazotée (tétrazo de paradiamine) :

$$ClN_2.R—R.\ N_2Cl$$

la laine se colore par la matière colorante disazoïque suivante développée ou précipitée :

$$(\beta)\ OH.\ C_{10}H_6.\ N_2—R—R—N_2.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$$

La nuance est plus foncée, plus fournie que dans le premier cas ! Si l'on prend comme paradiamine la benzidine on obtient, dans le premier cas, une nuance rouge, comme le rouge solide (roccelline), dans le deuxième cas, un brun foncé, puce

de benzidine. VORLAENDER et PEROLD ont trouvé que toutes les bases, en général, se fixent plus ou moins sur la laine, de même toutes les amines, même le monoamines et les autres diamines etc ! Mais les auteurs *ne mentionnent* pas si l'on peut diazoter les amines ainsi fixées sur la laine et les transformer en matières colorantes azoïques. L'auteur de cet article a fait d'autres essais avec l'aniline, les paradiamines, la métaphénylènediamine, le métadiaminotoluène et la diphényline (ortho-paradiaminadiphényle). Les résultats sont les suivants : l'aniline (monoamine), fixée sur la laine, ne peut pas se diazoter de manière à produire sur et dans la fibre une matière colorante monoazoïque. Les métadiamines et la diphényline, fixées sur la laine dans les mêmes conditions, et proportions que les paradiamines donnent, avec le bétanaphtol, après la diazotation sur la fibre, une coloration beaucoup plus faible qu'avec la paraphénylènediamine et la benzidine. La naphtalènediamine 1,5 donne aussi une coloration plus foncée que la naphtylènediamine 1,8'. Les métadiamines se fixent donc moins sur la laine, l'affinité des métadiamines pour les fibres est donc moindre. La paraphénylènediamine se fixe mieux sur la laine dans un bain tiède de son chlorhydrate, parce qu'elle s'oxyde déjà pendant l'ébullition avec la laine en la colorant en brun qui ternit la nuance rouge que l'on obtient en la diazotant sur la fibre et copulant avec le bétanaphtol. Le fait qu'on ne peut pas diazoter les monoamines fixées sur la fibre et les copuler avec le bétanaphtol pour produire une matière colorante azoïque est conforme à mon hypothèse que le groupe aminé est lié avec une partie acide de la laine et, dans les diamines seulement, un groupe aminé est lié avec la partie acide de la laine et l'autre reste libre, et est diazotable. Pour prouver cette hypothèse, j'ai fixé sur la laine les dérivés monoacétylés des paradiamines :

$$C_6H_4 \begin{cases} NH\ (COCH_3) \ldots (1) \\ NH_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (4), \end{cases}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4.\ NH(COCH_3) \ldots (4) \\ | \\ C_6H_4.\ NH_2 \ldots\ldots\ldots\ldots (4') \end{array}$$

et aussi l'oxyaminodiphényle

$$\begin{array}{l} C_6H_4.\ OH \ldots\ldots (4) \\ | \\ C_6H_4.\ NH_2 \ldots\ldots (4') \end{array}$$

et j'ai constaté qu'on ne peut pas les diazoter ainsi fixés sur la fibre, parce que leur groupe aminé est lié avec « l'acide » de la laine. J'ai fixé, en faisant d'autres essais des amines et des diamines plus compliquées comme le chlorhydrate d'aminoazobenzène

$$C_6H_5.\ N = N.\ C_6H_4.\ NH_2.\ HCl$$

et le dichlorhydrate de diaminodibenzène-azo-diphényle

$$\begin{array}{l} C_6H_4.\ N = N.\ C_6H_4.\ NH_2.\ HCl \\ | \\ C_6H_4.\ N = N.\ C_6H_4.\ NH_2.\ HCl \end{array}$$

Le chlorhydrate d'aminoazobenzène est connu dans le commerce sous le nom de « Jaune d'aniline ». Cette couleur se fixe sur la laine en jaune. On ne peut pas la diazoter ainsi fixée sur la fibre et produire, par la copulation, des nouveaux azoïques, elle se comporte comme une simple amine. Mais la laine, teinte avec le dichlorhydrate de diaminodibenzène-azo-diphényle en jaune brun, est diazotable et si on la copule ensuite avec le bétanaphtol elle se colore en rouge brun très foncé. Cette matière colorante a donc les mêmes propriétés que les paradiamines. D'après le brevet allemand N° 137.947, la laine traitée au tannin fixe mieux les matières colorantes basiques que la laine ordinaire sans tannin.

Je me suis servi, de cette propriété de la laine, pour fixer les paradiamines et j'ai constaté qu'elles se fixent aussi mieux sur la laine traitée au tannin à chaud que sur la laine ordinaire. On connaît aussi depuis longtemps le fait que la laine mordancé au soufre, ou au sulfure de zinc se colore avec les couleurs basiques plus fortement que la laine ordinaire. Cette propriété est employée principalement dans la teinture de la laine avec les couleurs vertes (vert malachite et vert au méthyle).

On a aussi utilisé cette propriété pour fixer les paradiamines et on a trouvé qu'elles se fixent aussi davantage sur la laine mordancée au soufre (de l'hyposulfite de soude $Na_2\ S_2\ O_3.\ 5\ H_2O$). Il est aussi connu que les colorants basiques se fixent sur le coton teint avec les couleurs substantives. Il est démontré par mes essais, que les paradiamines se comportent de même et les diamines ainsi fixées peuvent être de nouveau diazotées sur la fibre et produire des nouveaux azoïques en les copulant avec les amines, les phénols, etc. Quelques chimistes considèrent comme prouvé, qu'on peut considérer la constitution de la laine comme un aminoacide :

$$W \begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

où le W indique le groupe inconnu de la laine, ils ont émis cette formule, d'après une hypothèse sur la fixation des couleurs. C. O. WEBER considère que l'orange de naphtol se fixe à la laine de la façon suivante :

$$W \begin{cases} NH_2.\ OH.\ SO_2.\ C_6H_4.\ N = N.\ C_{10}H_6.\ OH \\ COOH \end{cases}$$

et, avec la fuschine, on aurait :

$$W \begin{cases} NH_2 \\ COOH.\ HN.\ C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4.\ NH_2 \\ C_6H_4.\ NH_2 \end{cases} \end{cases}$$

Si l'on fixe la benzidine sur la laine et si on daizote sur la fibre pour copuler ensuite avec le bétanaphtol, il y a formation d'une matière colorante monoazoïque :

$$\begin{array}{l} C_6H_4.\ N = N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta) \\ | \\ C_6H_4.\ NH_2 \end{array}$$

et cette couleur est liée, par son groupe aminé, au groupe acide de la laine. On peut formuler d'après C. O. WEBER cette nuance :

$C_6H_4.\ N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$
|
$C_6H_4.\ NH_2.\ HOOC{-}W{-}N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$

J'ai prouvé, par un essai, qu'on ne peut plus diazoter le deuxième groupe aminé (NH^2), lié avec le groupe carboxylique de la laine $(COOH)^1$ et par conséquent, on ne peut plus produire de nouveaux azoïques sur la fibre. J'ai préparé, d'après le brevet allemand N° 51.576 classe 22, la matière colorante :

$C_6H_4.\ N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$
|
$C_6H_4.\ NH_2$

Cette couleur se dissout très peu dans l'alcool, un peu mieux dans l'acide acétique dilué. La laine était teinte avec deux solutions. La teinte devrait être à peu près la même que celle obtenue en fixant, sur la laine, la benzidine et en la diazotant et copulant avec le bétanaphtol. Mais un essai a prouvé qu'on peut encore diazoter cette couleur, sur la fibre, et produire de nouveaux azoïques. On peut donc, d'après C. O. Weber, donner à cette teinte, la formule suivante :

$C_6H_4.\ N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH.\ H_2N.\ W.\ COOH$
|
$C_6H_4.\ NH_2$

J'ai développé ensuite, sur la laine, la couleur suivante :

$C_6H_4.\ N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$
|
$C_6H_4.\ NH_2$

La laine mouillée était essorée puis foulardée avec la solution de bétanaphtolate de soude et séchée à la température ordinaire. Ensuite la couleur était développée dans une solution diluée de chlorhydrate d'aminadiazodiphényle :

$C_6H_4.\ N{=}N$
| |
| Cl
|
$C_6H_4.\ NH_2.HCl$

neutralisée par l'acétate de soude. La coloration brun rouge ainsi obtenue n'est donc pas fixée, et liée à la laine, elle prend naissance par précipitation sur et dans la fibre, comme, par exemple, le rouge paranitraniline est précipité sur et dans la fibre du coton. Le deuxième groupe aminé $(NH_2)^2$ de la benzidine est donc libre et diazotable. Un essai a confirmé cette hypothèse. La matière colorante :

$C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta) \ldots\ldots (1) \\ NH_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4) \end{cases}$

préparée, in substantia, d'après le brevet allemand N° 42.011, classe 22, est assez soluble dans l'eau. La laine, teinte dans une solution de cette couleur additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, se colore en un rouge brun très intense, et la nuance, ainsi obtenue, est diazotable sur la fibre et donne, avec le bétanaphtol, un rouge bordeaux foncé, tandis que la nuance rouge obtenue par la diazotation et la copulation avec le bétanaphtol de la paraphenylènediamine, fixée sur la laine, n'est plus diazotable. Si l'on foularde la laine, mouillée et essorée, avec une solution de bétanaphtolate de soude et si on la sèche ensuite, à la température ordinaire, et que l'on développe dans une solution diluée et neutralisée de chlorhydrate de paraminobenzène (brevet allemand N° 42.011, classe 22) elle se colore en un beau rouge brun par le colorant chimiquement précipité :

$C_6H_4 \begin{cases} N{=}N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta) \ldots (1) \\ NH_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4) \end{cases}$

Si l'on diazote et copule cette couleur avec le bétanaphtol on obtient un brun foncé. J'ai fait les essais suivants pour démontrer que les amines, éventuellement les diamines, fixent sur la fibre, *un* groupe aminé $(NH_2)^1$ et que, par cette fixation, les monoamines perdent leur propriété de se pouvoir faire diazoter, par contre les diamines sont diazotables et on peut produire des azoïques sur la fibre.

La laine est traitée au bouillon par une solution diluée de dichlorhydrate de benzidine, lavée ensuite avec de l'eau bouillante et, à la fin, avec de l'eau froide. On obtient ainsi la benzidine fixée sur la laine par un groupe aminé, on formulé, d'après C. O. Weber.

$C_6H_4.\ NH_2$
|
$C_6H_4.\ NH_2.\ HOOC{-}W{-}NH_2$

La laine, ainsi préparée avec la benzidine, était comme d'habitude, diazotée par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique, bien lavée avec de l'eau froide, et ensuite traitée par l'eau bouillante pendant une demi-heure. Il se forme :

$C_6H_4.\ NH_2$
|
$C_6H_4.\ NH_2.\ HOOC{-}W{-}OH$

La laine était ensuite lavée et séchée. On a décomposé ensuite la laine c'est-à-dire on a détruit la composition de la laine, pour séparer

$H_2N.\ C_6H_4 - C_6H_4\ OH$ de $W \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases}$

Pour cela on a chauffé 2 gr. 5 de laine avec 6 c. c. Hcl. concentré et 20 c. c. d'eau pendant 1 heure 1/2 dans un bain-marie, dans un matras d'Erlenmayer. Quand la fibre est presque détruite, on ajoute 25 cm³ d'eau et l'on chauffe encore pendant quelques minutes, on filtre à chaud. La solution filtrée acide est refroidie, diazotée par le nitrite de soude et copulé avec la solution alcaline de bétanaphtolate de soude. On obtient ainsi un précipité fin d'une matière colorante monoazoïque rouge :

$(\beta)\ OH.\ C_{10}H_6.\ N{=}N.\ C_6H_4{-}C_6H_4.\ OH$

Cette couleur se dissout dans l'acide sulfurique concentrée en violet, sa solution alcoolique se décolore par réduction avec l'hydrosulfite de soude.

Le même essai était fait avec la laine ordinaire et la laine diazotée (et traitée par l'eau au bouillon) dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, il n'y a pas de formation d'une couleur azoïque. La laine seule devrait aussi donner un azoïque, après la destruction, d'après P. Richard

(Chem. Ztg, 1888, 1378), mais la quantité d'azote diazotable dans la laine est seulement 1,0 — 1,2 % de l'azote total, aussi vu la quantité minime de de laine employée, 2,5 gr., on ne peut pas observer la formation d'un azoïque.

J'ai fait le même essai avec la laine préparée avec la benzidine, mais non diazotée et j'ai obtenu le tétrazoïque suivant :

$$\begin{array}{l} C_6H_4.\ N=N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta) \\ | \\ C_6H_4.\ N=N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta) \end{array}$$

On a aussi détruit, par l'acide chlorhydrique, la fibre de laine sur laquelle était fixée la couleur :

$$\begin{array}{l} C_6H_4.\ N=N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta) \\ | \\ C_6H_4.\ NH_2.\ HOOC—W—N=N.\ C_{10}H_6\ (\beta) \end{array}$$

La solution filtrée acide était diazotée par le nitrite de soude et versée dans une solution alcaline de bétanaphtolate de soude, il y a une précipitation de tétrazoïque :

$$C_6H_4.\ N=N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$$

$$C_6H_4.\ N=N.\ C_{10}H_6.\ OH\ (\beta)$$

tandis qu'une petite quantité d'un monoazoïque de la laine— jusqu'où elle était diazotable dans ces conditions — Na OOC—W—N=N.$C_{10}H_6$ OH (β) reste dans la solution alcaline. Quant aux monoamines, on a pris, pour cet essai, l'aniline, mais l'aniline ne se fixe pas bien sur la laine, moins bien que les diamines, par exemple la benzidine (A. J. Perold, *Annalen der Chemie* 345, 296 et 298) et c'est pour cela qu'il faut prendre beaucoup de sel d'aniline pour que la réaction finale soit bien nette. On a employé, pour détruire la fibre de la laine par l'acide chlorhydrique, la laine sur laquelle était fixée, d'après C. O. Weber :

$$W \begin{cases} COOH.\ H_2N.\ C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

et aussi cette même laine, mais diazotée et bouillie, dans de l'eau et contenant, d'après C. O. Weber :

$$W \begin{cases} COOH.\ H_2N.\ C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

On a pris le deuxième cas, pour que l'aniline qui peut être fixée un peu mécaniquement sur la laine, se transforme, par la diazotation et l'ébullition, en phénol. La solution acide filtrée, après la destruction de la fibre, était bien refroidie, diazotée par le nitrite de soude et versée dans une solution ammoniacale de sel R, on a obtenu ainsi une solution rouge d'une matière colorante monoazoïque (ponceau 2 J) :

$$C_6H_5.\ N=N.\ C_{10}H_4 \begin{cases} OH \\ SO_3Na \\ SO_3Na \end{cases}$$

Ensuite on a teint la laine ordinaire dans la solution acidulée de cette matière colorante et comparé la nuance ainsi obtenue avec celle du ponceau 2 J.

Prague, avril 1914.

LES TAPIS PERSANS ET LEUR FABRICATION (1)

La fabrication des tapis est la seule industrie digne de ce nom existant en Perse et c'est une industrie universellement connue.

Nous croyons intéresser les lecteurs de ce rapport en leur faisant une monographie très complète de cette fabrication.

Les tapis persans se divisent en deux grandes catégories : ceux dits anciens et les tapis modernes.

Tapis anciens

Sont dénommés tapis anciens tous les tapis qui ont plus de soixante années d'existence. Les plus célèbres de ces tapis sont ceux appelés « Shah Abbas » qui ont été tissés il y a deux cent cinquante ans ; il en existe encore, mais un très petit nombre est bien conservé. Entre les mains des antiquaires on en trouve de nombreuses parcelles dont le grand intérêt est de démontrer la solidité de ces vieux modèles qui étaient tissés avec une double trame et une double chaîne ; les procédés de cette fabrication sont aujourd'hui perdus. Parmi les tapis anciens citons encore les « Zell-es-Sultan » ; les Hérat » ; les « Djins » ou « Kénardash » ; les « Farahan » ; les « Allah Allah » ; les « Saoudj Boulaq » ; les « Kermanshah » ; les « Khorem Abad » ; les « Myrs » ; etc.

Les tapis anciens n'ont par de valeur déterminée et leur prix n'a aucun rapport avec celui pratiqué pour les tapis modernes, qui se vendent généralement au mètre carré.

Les rares exemplaires des « Sahh Abbas » atteignent des prix étonnants ; les tapis de « Hérat » de 10 mètres carrés valent entre 5 et 600 tomans ; les « foyers » Zell-es-Sultan de 2 mètres et 1/2 coûtent 2-0 à 250 tomans ; les « foyers » Allah Allah plus cher encore que le Zell-es-Sultan et les prix sont plus onéreux encore pour les autres qualités énumérées plus haut.

Des milliers de tapis anciens ont été exportés à l'étranger et le petit nombre qui reste encore dans le pays se compose de quelques modèles tissés jadis par des femmes persanes, spécialement pour être conservés dans la famille ou apportés en dot par la fiancée à son mari.

Tapis modernes

Deux grandes espèces de tapis sont actuellement fabriquées : les tapis de soie et les tapis de laine.

Tapis de soie

L'industrie des tapis de soie en Perse ne paraît guère remonter au-delà du dix-huitième siècle

(1) Extrait d'un rapport de M. Sangon, premier interprète à la légation de France, à Téhéron.

à l'époque de la dynastie des Séfévis. Elle atteignit son plus grand développement sous le règne de Shab Abbas et disparut avec cette dynastie. Comme nous l'avons dit ci-dessus, ces tapis sont extrêmement rares et ne se trouvent plus qu'en Europe, dans les musées, chez les grands collectionneurs ou bien subsistent par lambeaux dans certaines mosquées de Perse, à Koum, Méched, Ardébil et dans quelques tombeaux de saints personnages.

La fabrication des tapis de soie n'a repris que de nos jours et en 1880, il était encore presque impossible de faire reproduire en soie un petit tapis de laine ; c'est vers 1886 que l'on se remet à tisser la soie et que l'on reprend la fabrication des tapis de soie, d'abord à Kachan, ou en 1891 n'existait qu'une petite fabrique occupant quatre ouvrières. Puis Sultanabad et Kermanshab suivirent le mouvement. Aujourd'hui, l'on fabrique des tapis de soie à peu près dans toutes les localités où se tissent les tapis de laine ; ces progrès tiennent au développement de la production de la soie (voir article « soie ») dans presque toutes les provinces persanes.

Pour les tapis de soie l'on se sert de la soie la plus grossière et la moins chère et l'on emploie les mêmes procédés de tissage que ceux des tapis de laine, que nous étudierons plus bas.

Le prix des tapis de soie modernes varie entre 45 et 85 tomans le zar carré (1) ; les tapis de soie mélangée de coton sont bien meilleur marché. A Chiraz et à Tauris l'on fabrique ces derniers tapis qui lorsqu'ils sont de grande taille et teints avec des couleurs végétales, atteignent le prix de 7 à 800 francs pour la qualité supérieure et de 5 à 700 francs pour les qualités inférieures.

La production des tapis de soie ne dépasse guère chaque année une moyenne de 8 à 10.000 tomans ; ils sont presque tous exportés, surtout, à Tiflis et à Constantinople

Cette industrie ne paraît pas appelée à un plus grand développement : ces tapis sont en effet des articles de luxe, chers, se détériorant vite ; les dessins, pour vouloir imiter les dessins européens sont souvent de mauvais goût ; de plus, une grande partie est teinte avec les couleurs d'aniline ; s'effaçant rapidement ; les tons sont trop vifs et criards et ce genre de tapis est peu apprécié des indigènes.

Leur exportation s'est élevée au chiffre de 45.000 krans, ils ont été expédiés en Russie (38.000 krans) ; en Turquie (2.970 krans : en France (800 krans). Les tapis de soie et coton ont été exportés pour une valeur minime de 8.800 krans en Russie.

Tapis de laine

Ce sont les tapis de laine qui constituent la véritable industrie des tapis en Perse.

Il a été exporté cette année pour 49.000.000 de krans de tapis de pure laine, en Russie (24.500.000 krans) ; en Turquie (16.000.000 krans) ; en Amérique (5.800.000 krans) ; en Egypte (1.300.000 krans) ; en Angleterre 1.110.000 krans) ; en Allemagne (15.000 krans) ; en France (9.000 krans) en Hollande (2.000 krans), et dans certaines régions limitrophes, Afghanistan, Mascate, Oman, en tout pour 90.000 krans.

Les tapis de laine mélangée de coton ont donné lieu à un exportation de 745.000 krans ; ils ont vendus à la Turquie en presque totalité (719.000 krans) ; quelques-uns en France, en Allemagne et en Suisse.

Il n'y a aucun droit de douane à la sortie, Il n'existe pas d'importation de tapis en Perse.

Les tapis de laine sont d'espèce très variées et portent en général le nom de la localité ou de la province d'où ils sont originaires. Nous passerons en revue les plus connus et ceux des meilleures qualités.

1° *Tapis de Kachan.* — C'est une des qualités des plus recherchées, surtout en Amérique. Un bon tapis de cette espèce coûte au moins 30 tomans le zar carré. Les « foyers » se vendent suivant qualité de 45 à 100 tomans pièce. Malheureusement les Kachans sont presque toujours teints à l'aniline.

2° *Tapis de Kirman.* — Ce sont les plus connus ici. La texture en est très serrée, la laine de qualité supérieure ; leurs dessins sont originaux et pleins de goût, leurs couleurs brillantes et pures; l'on pourrait cependant reprocher parfois aux dessins d'être trop copiés sur des modèles européens ; dans beaucoup de ces tapis l'on compte jusqu'à 25 ou 30 teintes de tons différents, admirablement harmonisés et charmant les yeux. Les tapis de Kerman sont en général de petites dimensions (genre foyer) : l'on en fabrique aussi de plus grands, mais les prix de revient sont très élevés. Plus un tapis persan est large, comparé à sa longueur, plus il est cher : les métiers sont en effet disposés, comme nous le verrons, pour établir des tapis dans le sens de la longueur et non de la largeur.

Le Kirman bonne qualité vaut 25 à 30 tomans le zar ; les qualités inférieures se trouvent à partir de 10 tomans le zar. Un « foyer » de Kirman se vend entre 30 et 70 tomans ; certaines qualités très fines peuvent atteindre jusqu'à 400 tomans la pièce.

Le tapis de Kirman est presque toujours teint avec des couleurs végétales.

A Kirman il y a huit ou neuf maîtres tisseurs de grande réputation qui possèdent ensemble 60 métiers et en outre une foule d'autres tisseurs dont l'ensemble des métiers dépasse la centaine.

Le nombre des ouvriers est réparti suivant la longueur du tapis, un ouvrier étant préposé à chaque demi-zar (o m. 52). A Kirman, contrairement à l'habitude en Perse, ce sont des hommes qui tissent les tapis. Au centre des ouvriers est le « Kalifat » ou contremaître ; adulte de 16 à 18 ans, il surveille les ouvriers, enfants de 6 à 14 ans; le « Khalifat » gagne 1 kran 25 par jour 0 fr. 60); les enfants touchent la première année 10 francs,

(1) Le zar équivaut 1 m. 04.

la seconde 20 francs, la troisième 30 francs et ainsi de suite jusqu'à ce qu'ils soient nommés Khalifat.

A Kirman, les métiers sont disposés verticalement, comme à Sultanabad ; les soins les plus méticuleux ont apportés au tissage : les fils sont tissés très droits, très justes, de façon à éviter dans le tapis toutes les irrégularités et défauts que l'on rencontre trop fréquemment dans les autres tapis persans et qui proviennent de la mauvaise tension des fils de la trame.

La trame des tapis de Kirman est faite avec du coton venant d'Angleterre ou des Indes ; le reste du tapis est en très fine laine triée et préparée soigneusement ou encore en poils des chèvres de la région (kurks) ; cette laine est prise sous le corps des jeunes chèvres ou des jeunes agneaux, tondus au début du printemps, au moment où leur toison est la plus fine. Les tapis en « kurks » sont les plus goûtés et les plus chers et il est à signaler qu'un tisseur consciencieux ne mélangera jamais dans un tapis la laine de mouton avec celle de chèvre.

Dans la même province, l'on tisse encore des tapis à Ikbag et parmi les Afshars nomades ; mais ce sont des tapis trop petits, à mauvais dessins et en laine grossière ; à Ravar l'on fabrique d'assez bons tapis, destinés surtout à l'exportation.

Sur commande, les tisseurs de Kirman fabriquent des tapis entièrement en soie ; leur prix de revient est considérable.

Le trafic des tapis de Kirman est minime ; il a lieu sur place ; une partie est vendue aux Indes à des négociants de Bombay ou de Pandjab : les autres sont achetés, souvent pour être offerts comme présents à quelques puissants personnages.

3° *Tapis du Khorassan.* — Ces tapis se divisent en trois catégories : les Méched, les Turkbaf, les Khorassan.

Méched : grande production et grande variété ; ils valent 12 à 16 tomans le zar ; ils ne se font presque pas en foyers ; il est rare qu'ils soient teints à l'aniline.

Turkbaf : ainsi appelés parce que leurs dessins sont copiés sur les tapis de Smyrne ; la bonne qualité vaut de 18 à 20 tomans le zar ; mais l'on commence à employer l'aniline.

Ces divers tapis ont souvent leur trame et leur chaîne en pure laine ; moins fins que les Kachans ou les Kirmans, de tons peu harmonieux, ils ont cependant une texture serrée, souvent fine et en vieillissant ces tapis prennent un ton velouté du plus gracieux effet.

Ce n'est guère que depuis une soixantaine d'années que l'industrie du tapis s'est développée dans le Khorassan qui, limitrophe de la Russie, y expédie presque toute sa production, à destination de l'Europe.

Les principales villes du Khorassan se livrant à cette fabrication sont : Méched. Tourbet, Tourchiz, Sabzevar, Qahin, Mavelat et Bochrouyeh.

4° *Tapis Turcomans.* — Leur dessin est très particulier : le fond est toujours rouge sombre, aux tons de velours et les ornements dont ils sont décorés consistent en dessins géométriques ressortant en blanc très vif sur l'ensemble du tapis ; la bordure qui l'encadre est également composée de ces figures géométriques en blanc, surtout de grecques. La laine en est très fine, la texture très serrée ; ils sont fort appréciés. Jamais leur taille ne dépasse celle d'un « foyer » de 3 mètres sur 1 mètre 75. Ils sont d'un long usage à cause de leur solidité. On les appelle aussi tapis de Boukhara, du nom de la région où ils sont fabriqués. Leur prix varie de 13 à 25 tomans le zar ; les « foyers » se paient entre 25 et 90 tomans pièce. Les Turcomans récents contiennent de l'aniline.

5° *Tapis de Tauris.* — Qualité peu appréciée en Europe, à cause de la mauvaise qualité de la laine ; les anciens tapis de Tauris ont par contre une grande valeur.

Les tapis modernes de Tauris valent de 12 à 15 tomans pièce.

6° *Tapis du Kurdistan.* — Fabriqués principalement dans la région de Senneh ; ils sont à poils très ras, à laine fine, à dessins compliqués, mais de bon goût ; leur texture est serrée et comme genre, ils se rapprochent un peu des Kirmans. Ils se vendent à Senneh et aussi à Tauris et à Kermanshah ; ils sont rares à Téhéran. Le mètre carré de ces tapis pèse à peu près un kilog. Jadis, teints avec des couleurs végétales, leur prix atteignait de 30 à 50 tomans le zar ; aujourd'hui que l'aniline a presque complètement remplacé ces couleurs naturelles, ils ne valent guère plus que 10 à 20 tomans le zar.

7° *Tapis de Chiraz.* — Tapis à haute laine, à tons vifs, à dessins réguliers, souvent géométriques ; la dimension en est moyenne ; ils sont peu cotés en Europe et au contraire estimés par les indigènes. La province du Fars, dont Chiraz est la capitale, possède des métiers à tapis encore à Cachcahi, à Méched-é-Mourgab, à Nériz, à Fésa. Les très bonnes qualités valent jusqu'à 50 tomans le zar ; les qualités inférieures de 4 à 12 tomans le zar.

8° *Tapis de Hérat.* — Provenance afghane, mais imités dans le Khorassan. Très fins comme laine, serrés comme texture ; ils sont à laine demi-longue ; leurs dessins sont ou des figures géométriques ou de gracieux assemblages de fleurs ou de bouquets de fleurs ; le fond est blanc crème, bleu pâle ou foncé, jaune ou orange ; le prix d'un « foyer » atteint pour les bonnes qualités 50 à 60 tomans.

Les tapis que nous venons d'énumérer sont, sinon des tapis de luxe, du moins des tapis de valeur, que les indigènes évitent d'étendre à terre en les accrochant le long des murs ou parfois en les faisant encadrer.

Il existe des qualités de tapis d'une vente plus courante et qui sont surtout destinés à recouvrir le sol, qui se tissent en toutes mesures et se vendent seulement au mètre carré. Ce sont ceux que nous allons maintenant énumérer.

9° *Tapis de Sultanabad ou de Faraghan.* — Ces tapis, moins fins que les précédents, sont cependant aussi intéressants à signaler, car ce sont les plus répandus et il n'est pas un Persan qui n'en possède au moins un exemplaire ; de plus ils font l'objet d'une exportation importante.

La région de Sultanabad est devenue un des centres les plus considérables de la fabrication des tapis, depuis qu'en 1874 MM. Ziegler et Cie, de Manchester, entreprirent de se livrer en grand à cette industrie. Sultanabad, située dans la province de l'Aragh, à 140 kilomètres de Téhéran et qui était en 1872 une petite bourgade, possédant 40 métiers de tissage, compte aujourd'hui 10.000 habitants et sur ses 8.000 maisons, 900 donnent asile à des tisseurs. Cette province depuis longtemps fabriquait des tapis, mais le centre de la production était à Faraghan, distante de Sultanabad de 35 kilomètres.

La maison Ziegler occupe maintenant des bâtiments couvrant une superficie de 3.000 mètres carrés où travaillent plusieurs centaines d'ouvriers.

En 1884, une deuxième compagnie anglaise « la Persian Carpet Manufactury » s'était établie aussi à Sultanabad, sous la raison sociale Hotz et Cie.

La laine employée à Sultanabad vient de Kalpaïgan et le coton destiné à la trame de Kachan.

Le tissage s'opère comme nous le verrons plus loin ; les dessins se composent de 8 à 10 modèles, empruntés aux dessins les plus en usage dans les différentes provinces, entre autres : le « hérati », le « shah-abbassi », le « goul henneh » (roses), le « derdogouneh » (dessins géométriques), le « botheh » (palmes), le « hadji abbassi », le « moustofi » et de certains modèles créés par ces maisons européennes.

Dans toute la région de Sultanabad, l'on compte environ 4.000 métiers, produisant annuellement 15 à 20 millions de krans de tapis, dont les 2/10 tissés par Ziegler, 2/10 par Hotz et le reste par les métiers indigènes de la province.

Les principales variétés de ces tapis sont : les Sultanabad, les Saroukh, les Serabend.

Les prix varient d'après la finesse ; celle-ci s'apprécie suivant le nombre des points au centimètre carré : la très bonne qualité en referme 50 ; la moyenne 40 ; l'ordinaire 30 à 35.

Le prix va dans ces conditions de 180 à 200 krans le zar. Dans les bonnes qualités, l'aniline est peu employée.

10° *Tapis de Mahal.* — Genre de Sultanabad qui coûte de 5 à 10 tomans le zar : ils n'ont pas d'aniline.

11° *Tapis de Mélayir.* — Il y en a une grande production, mais presque tous renferment de l'aniline ; ils valent de 4 à 6 tomans le zar ; les « foyers » coûtent de 12 à 30 tomans pièce.

12° *Mouskabads.* — Ce sont tous des tapis de grande dimension, fabriqués dans la province d'Aragh et très ordinaires. Ils valent de 3 à 4 tomans le zar et ne renferment pas d'aniline.

13° *Tapis de Hamadan.* — Ces tapis appelés « Mossoul » sont de qualité inférieure et se vendent par lots de cent ; ils reviennent de 5 à 7 tomans pièce. Dans la même contrée l'on fabrique des tapis genre Sultanabad valant de 3 à 7 tomans le zar.

14° *Tapis des nomades.* — Cette catégorie renferme un genre de tapis fabriqués par les tribus nomades sous la tente : ils sont assez grossiers, de dessin simple et remplis de défauts ; ils sont très peu exportés.

15° On peut encore citer les *tapis de Djancffoukhan*, localité voisine de Kachan ; du *Baloutchistan*, dont le prix atteint de 5 à 7 tomans le zar et sont teints entièrement avec des couleurs végétales.

Fabrication des tapis

La façon de tisser et de teindre les tapis, les procédés pour préparer les laines sont à peu près semblables pour tous les genres de tapis. Ces méthodes sont simples et semblent n'avoir pas varié depuis très longtemps. Nous ne nous occuperons que des tapis de valeur et non des tapis fabriqués industriellement par les maisons exclusivement, à l'exportation ou aux usages courants.

En général, sauf pour ces maisons européennes, cette industrie ne comporte pas d'ateliers proprement dits. Chaque paysan, chaque nomade tond la laine de son troupeau ; puis les femmes de la maison ou de la tente la lavent, la filent, la peignent et la teignent. Ces préparatifs achevés, chaque famille se met à l'œuvre et suivant le nombre de bras dont elle dispose, arrive à tisser 2 ou 3 tapis par an.

Préparation de la laine. — Pour préparer la laine, on l'assortit suivant sa finesse, puis on la file. Ce sont les vieilles femmes ou les petits enfants qui se livrent à cette besogne. Les fils doivent être un peu tordus ; une fois filés, ils sont roulés en pelotes, puis mis en écheveaux ; la laine est prête à être teinte.

Cette main-d'œuvre ne coûte rien quand elle est faite à la maison ; elle procure même un bénéfice, la laine brute lavée valant suivant qualité de 6 à 8 krans le batman et subissant, filée, une plus-value de 3 à 5 krans par batman.

Teinture de la laine. — Les matières premières employées pour teindre la laine (il ne s'agit que des couleurs naturelles), sont :

1° l'écorce de grenade (« poust énar ») dont on tire les teintes jaune, brune, noire ;

2° la gaude (« espéreh ») qui produit un très beau jaune et qui pousse surtout dans l'Afghanistan où la qualité est de beaucoup supérieure à celle qui croît en Perse ;

3° l'indigo (« nil ») qui donne le bleu et qui vient des Indes. Les environs d'Ahwaz, qui jadis fournissaient à la Perse tout son indigo en quantité telle qu'il en restait pour l'exportation, n'en produisent plus aujourd'hui ;

4° les feuilles de vigne, dont on tire une couleur jaunâtre ;

5° la garance (« roussaz ») qui donne les rouges et les roses et est cultivée dans différentes provinces de Perse ; celle de Yezd et de Kirman est la plus estimée ;

6° la carthame ou safran bâtard, cultivée en Perse, et donnant le jaune ;

7° le bois de campèche et du Brésil, importé d'Amérique ;

8° le sulfate de fer indigène venant surtout de Hamadan ;

9° l'alun (« zagh-é-séfid ») qui sert de mordant ; c'est un produit indigène que l'on rencontre dans certaines parties de la Perse et notamment dans la région de Caswin ;

10° le lait aigre (« mast ») servant à former une sorte de bain de virage et agissant sur la couleur au moyen de l'acide lactique ;

11° l'urine, ayant la même propriété que le mast et agissant par l'acide urique et l'ammoniaque.

De ce qui précède, l'on voit que ces procédés ne sont pas nouveaux et sont connus en Europe ; mais ce qui fait la supériorité des tapis persans, c'est que l'indigène apporte à son travail une attention méticuleuse et surtout ne regarde pas au temps, qui n'existe pas en Orient ; rien ne le presse et il est satisfait si, dans son année, il a pu achever deux tapis, dont le bénéfice suffit à le faire vivre en complétant ce que lui rapportent sa culture et son labour. Mais il a soin de laver la laine à plusieurs reprises, de la teindre toujours à chaud; puis il l'expose au soleil, attend qu'elle soit sèche et répète ces opérations trois ou quatre fois jusqu'à ce qu'il soit content du résultat obtenu.

A ces teintures naturelles ou végétales, nous devons ajouter les teintures d'aniline qui tendent de plus en plus à envahir la Perse et à déprécier son industrie des tapis. Il est vrai qu'elles sont meilleur marché que les couleurs naturelles, qu'elles donnent parfois plus d'éclat aux tonalités du tapis, qu'elles sont brillantes et moins longues à apprêter. Les couleurs d'aniline viennent d'Allemagne et d'Autriche ; d'autres fois elles sont importées de Turquie par des négociants persans établis dans ce pays et possédant des métiers en Perse. Elles arrivent par la voie du Sud dans des caisses à sucre et par la voie du Nord dans des estagnons à pétrole.

Le gouvernement persan s'est ému du tort porté à l'industrie des tapis par l'emploi trop répété des teintures artificielles ; de longs débats ont eu lieu dans ce sens au parlement, qui a décidé de les prohiber ; c'était le seul moyen pratique d'action; mais l'on semble se contenter de demi-mesures et il est patent qu'une grande quantité de couleurs d'aniline entre en Perse. Le gouvernement a alors frappé à l'exportation les tapis teints à l'aniline d'une surtaxe de 6 % : ce n'est pas là une mesure assez rigoureuse : le vendeur, en effet, à qui ses tapis reviennent moins chers, fait figurer dans le prix de vente la surtaxe douanière. Le seul moyen pratique serait d'appliquer la loi sévèrement en pourchassant les négociants importateurs d'aniline et en confisquant leur marchandise. Certains commerçants, soucieux du bon renom de leur industrie nationale, ont réclamé des mesures énergiques ; leur voix ne paraît pas avoir été écoutée.

Quand la laine est teinte, on la divise en pelotes ou en écheveaux que l'on suspend au-dessus du métier.

Du métier. — Le métier, dans la plupart des provinces de la Perse, est formé de quatre poutres de bois présentant la forme d'un cadre disposé verticalement. Cependant, en certains endroits, en particulier chez les nomades, qui ne tissent que de petits tapis, le métier est placé horizontalement; c'est sur ce cadre, qui ne dépasse jamais les dimension d'une chambre ordinaire, que l'on tend la chaîne.

La chaîne appelée en persan « ariche » est composée de fils de laine ou de coton, comme dans les autres métiers à tisser, c'est-à-dire de fils pairs et impairs pouvant se croiser. Les fils pairs sont séparés des fils impairs par des baguettes de bois et le croisement se fait de la manière la plus simple. La chaîne et alors enroulée un certain nombre de tours sur la poutre du haut, lorsque le tapis doit être plus long que le métier lui-même ; ensuite le tapis est enroulé au fur et à mesure de son développement sur la poutre du bas.

Dessin. — Le dessin des tapis persans est très varié, bien que dérivant de quelques modèles restreints, enjolivés ou modifiés au goût du tisseur. Toutefois l'ensemble du dessin reste le même et chaque région possède des modèles qui permettent de reconnaître de suite la provenance d'un tapis. Ces dessins sont presque toujours des figures géométriques, plus ou moins enchevêtrées, des fleurs, des arabesques, quelquefois des représentations d'animaux ou mêmes des portraits d'hommes ; des palmes ; des grecques. Les dessins des tapis persans ont cette originalité que, sauf de rares exceptions, ils n'ont rien emprunté aux arts arabe, indien ou égyptien et sont restés les mêmes depuis des temps reculés. Cela tient à ce que ces modèles se transmettent de père en fils et se contentent de les reproduire sans chercher à innover et de retracer, durant toute leur vie, trois ou quatre dessins d'eux connus.

Un tapis persan se compose toujours d'un ensemble de quatre pièces qui sont la reproduction identique l'une de l'autre, de sorte qu'il suffit pour exécuter cet ensemble d'après un modèle donné, d'en connaître seulement un quart. Ces quarts de tapis qu'on trouve dans le commerce se nomment « nakhtcheh » ou « ornek » ; l'ensemble des quatre parties forme un « desteh ». Le « desteh » sert à l'ameublement d'une salle entière : le morceau principal ou « mianeh », placé au milieu de la chambre, a comme dimensions courantes, en mètres : 4 sur 3 ; 5 sur 3 ; 6 sur 4 ; 7 sur 4 ; 8 sur 4 ; deux autres parties portent la dénomination de « kénarehs » ; ce sont deux bandes que l'on étend à droite et à gauche du « mianeh », très étroites et très longues ; leur largeur ne dépasse pas un mètre et leur longueur atteint jus-

qu'à 8 mètres ; enfin le « serendaz », destiné à être placé au haut bout de la chambre, à la tête du « mianeh » ; il a 3 mètres de large sur 3 à 5 de long.

Un tel ensemble se vendrait difficilement en Europe ; aussi les exporte-t-on séparément ; parmi les anciens tapis, il est fort difficile d'arriver à réunir ces quatre pièces.

En dehors de ces « destehs », l'on établit pour l'exportation des tapis fabriqués à la pièce ou par paire : ce sont les « kalitchehs » de la grandeur d'une descente de lit, ce que l'on appelle « foyers » ; ces tapis sont de forme oblongue, d'une superficie de 2 à 5 mètres carrés et souvent vendus par paire ; les « djanamaz » ou tapis de prière, se rapprochant des précédents comme dimensions, mais dont les ornements ont une disposition spéciale : le haut et le bas de ce tapis ne forment pas un dessin identique ; le bas a généralement un encadrement ogival avec des dessins indiquant la place où est censée se trouver la pierre de La Mecque, endroit que le fidèle doit toucher du front dans les génuflexions accompagnant les rites de la prière ; c'est une forme de tapis très répandue, chaque bon musulman tenant à en posséder un pour accomplir ses dévotions.

Tissage du tapis. — La chaîne en place, le dessin choisi, les pelotes de laine de couleurs voulues suspendues au haut du métier, les ouvrières se mettent à l'œuvre. Elles sont deux, trois ou quatre accroupies à terre, sous la surveillance de la femme la plus habile, presque toujours la maîtresse de la maison. Elles commencent à passer de chaque côté à droite et gauche 4 ou 5 fils entre la chaîne comme pour un simple tissu, dans le but de former une lisière ou bordure.

Supposons deux ouvrières seulement placées devant un métier de moyenne largeur. Chacune commencera par l'un des bords, chacune passera deux fils noirs, puis trois rouges, puis deux blancs et quatre bleus, suivant le dessin à copier et elles arriveront ensemble au milieu du métier après avoir accompli chacune le même nombre de points identiques.

Chaque fil est passé entre la chaîne et coupé avec dextérité.

Dès qu'un rang est achevé on tasse la trame au moyen d'un peigne à main à dents d'acier, assez lourd appelé « tarak qali » et l'on passe au second rang ; chaque ouvrière se replacera à une des extrémités de la largeur du métier et recommencera l'opération décrite plus haut jusqu'à l'achèvement de l'ouvrage.

Les fils ainsi passés forment le poil du tapis et se nomment « elineh ». A la fin d'une journée l'on n'arrive guère à tisser que quelques décimètres carrés et comme les fils sont rarement coupés à la même hauteur, la maîtresse de la maison, l'ouvrage quotidien terminé, égalise avec un ciseau ces fils inégaux.

Lorsque le tapis est fini, l'on passe tout autour 5 ou 6 rangs de fil solide qui forment une sorte de ganse donnant toute solidité aux rebords du tapis ; cette frange est retenue par une couture à surget pratiquée avec une forte aiguille et de la laine solide.

Dans tout tapis persan il est à remarquer que les poils se couchent toujours dans un certain sens ; cela provient de la disposition des nœuds ; aussi faut-il avoir soin, quand l'on nettoie un de ces tapis, de passer le balai dans le sens du poil pour lui donner du brillant et du velouté et éviter d'arracher les poils.

***

LE COMMERCE DES TEINTURES ET COULEURS DE LA PERSE

Indigo et kermez naturels (1). — Importation venant des Indes (660.000 krans) ; de Russie (142.000 krans) ; de Turquie (30.000 krans) ; formant un total de 1.867.307 krans.

Indigo et kermez chimiques (1). — Importation totale de 1.217.131 krans venant en presque totalité d'Allemagne (1.119.962 krans) ; représentant 27.252 batmans, soit en moyenne 41 krans le batman ; la France n'a importé que 467 batmans valant 18.500 krans, la Russie 38.000 krans ; l'Angleterre 40.000 krans.

Vernis à l'alcool et autres. — Importation restreinte de 47.548 krans venant surtout de Russie (35.000 krans) ; des Indes (11.500 krans) ; de France (654 krans).

Autres teintures et couleurs. — Importation de 1.460.000 krans venant surtout de Turquie (1.137.000 krans) ; d'Allemagne (105.000 krans) ; de Russie (129.000 krans) ; d'Angleterre (84.000 krans) ; de France (955 krans).

Henneh. Le henneh est fort employé en Perse par les indigènes pour se peindre les ongles des mains et des pieds en rouge brun (signe d'une grande coquetterie chez le peuple), pour s'en enduire les cheveux dont il arrête, dit-on, la chute et pour en teindre la crinière et la queue des bêtes de somme, précaution contre la jettatura et les maléfices.

Il y a deux sortes de henneh ; le henneh noir appelé en Perse « Reng » qui se vend à Téhéran 12 krans 40 le batman ; le henneh rouge nommé « henneh » coûtant le même prix que le précédent.

Le henneh provient d'un arbre qui se rencontre surtout dans les environs de Yezd ; c'est dans cette ville que l'on en pulvérise la feuille pour en faire du reng, en y ajoutant des feuilles de mûrier et de noyer.

Ce produit est devenu à la mode en Europe et la Perse en expédie de grandes quantités à l'étranger ; plus de 228.000 batmans représentant 254.000 krans. Ses acheteurs sont la Russie (300.000 krans) ; la Turquie (255.000 krans) ; l'Afghanistan (18.000 krans) ; l'Angleterre (11.300 krans) ; la France (1.132 krans) ; l'Oman (68.000 krans).

(1) Les indigos naturels et chimiques de provenance autre que les Indes se vendent à Sultanabad. Seuls les indigos de Madras et de Calcutta sont importés ici.

La Perse produit encore certaines teintures ou couleurs dont elle vend pour environ 250.000 krans à l'étranger.

A l'exportation les teintures et couleurs ne paient pas de droits de douane.

A l'importation ces marchandises sont soumises aux taxes suivantes :

Indigo et kermez, naturels ou chimiques..	10 krans le batman	
Vernis et alcools	5 —	—
Autres vernis	3 —	—
Teintures et couleurs autres.....	1 —	—

NOUVELLES COULEURS ET FORMULES D'APPLICATION

Brun hélindone CM pate et solution réduite

Farbwerke v. Meister Lucius & Brüning

(Ech. n° 110)

Sur cuve à l'hydrosulfite, faiblement alcaline, chauffée à 50° C, ce colorant, donne sur laine, un brun grand teint ; aussi bien en nuances claires qu'en nuances foncées. En combinant le *brun hélindone CM*, avec d'autres couleurs réduites : *indigo MLB, jaune hélindone CO, rouge hélindone BB*, on obtient une série de nuances modes solides, la laine étant bien ménagée.

Teinture

Le *Brun hélindone CM pâte* se réduit comme l'indigo : pour faire la cuve-mère, en prend :

10 k. *Brun hélindone CM* pâte
1 k. 2 Hydrosulfite conc. en poudre
1 k. 6 Soude caustique 40° Bé.
30 l. Eau bouillante.

et on mélange puis par une nouvelle addition d'eau bouillante, on porte à 65-70° C., on maintient cette température pendant 10 à 20 minutes. La couleur de la cuve-mère doit être d'un jaune brunâtre, passant au brun foncé à l'air.

Cette solution de *brun hélindone CM* réduit peut être ajoutée directement à la cuve de teinture ; elle a la même concentration que le brun hélindone CM pâte.

Au lieu de préparer cette cuve-mère on peut prendre la solution de *brun hélindone CM* réduit, livrée toute prête à l'emploi.

Pour préparer la cuve de teinture, on prend pour 30 à 40 k. de laine, une cuve d'une capacité de 3000 litres environ, que l'on remplit d'eau, chauffe à 55° C. et garnit ensuite avec :

1 k. 5 Colle fraîchement dissoute } Soit ½ g. par litre de bain.
1 k. 5 Ammoniaque 25 % }
0 k. 3 à 0 k. 450 Hydrosulfite conc. en poudre (soit 0,1 à 0,15 gr. par litre de bain).

Après mélange, la réaction de la cuve, avec de la phénolphtaléine, doit être faiblement alcaline.

Ensuite on ajoute le colorant réduit de la cuve-mère, ou la solution de *brun hélindone CM réduit*, entre la laine à l'état sec ou mouillé, manipule pendant 20 à 30 minutes, exprime et laisse tomber dans un récipient à fond perforé. Si un deuxième passage n'est pas nécessaire, on y laisse reposer la laine, pendant 1 ou 2 heures, pour laisser l'oxydation à l'air se terminer. Pour le développement complet de la couleur, il est recommandable d'aciduler avec environ 5 % d'acide acétique à 80° C. pendant ½ heure, après quoi on rince à l'eau froide et fait sécher.

Le *brun hélindone CM* a, en solution neutre comme en solution faiblement alcaline, une grande affinité pour la laine et, à 50-55° C., une seule passe, en tons clairs comme en tons foncé, enlève environ 4/5 du colorant, de sorte que si on teint sur vieux bain, il faut lui rajouter 3/4 à 4/5 de la quantité primitive du colorant.

La cuve de teinture est maintenue en bon état, au besoin, par une addition d'ammoniaque et de solution alcaline d'hydrosulfite, comme quand on teint en indigo.

Brun rouge kryogène GR.

Kriogène rothbraun GR. — Kryogène redbrown GR
Bruno rosso criogéno GR. — Pardo-rojo kriogeno GR

(Badische Anilin & Soda-Fabrik)

La nuance de ce nouveau colorant au soufre est plus jaunâtre et plus vive que celle du *Brun rouge kryogène R* et plus rougeâtre que celle du *brun kriogène R*. La solubilité, en présence de sulfure de sodium, est bonne ; l'unisson est moyen, les bains s'épuisent même à froid.

La solidité à l'eau, à la surteinte et au potting est très bonne ; la solidité aux autres agents est bonne sauf au chlore et à l'eau oxygénée.

On teint comme d'habitude en présence de carbonate, de sulfure et de chlorure de sodium, à 90-95° C., et 60-70° C. pour les teintes claires.

Sur vieux bain, le carbonate et le chlorure de sodium à ajouter dépendent de la quantité d'eau nécessaire pour ramener le bain à son volume initial.

Ecarlates excelsior G et 3R

Farbwerke v. Meister Lucius & Brüning

(Ech. n°s 111 et 113)

Ces écarlates, fournissent sur la laine en bain acide des nuances très pures d'une résistance ordinaire à la lumière et à la sueur, et moyenne à l'eau. Au décatissage, aux alcalis, au soufre et au frottement la solidité est meilleure.

On teint 1 heure à 1 h. ½, à l'ébullition en présence de 10 % sulfate de sodium et 4 % sulfurique.

Ecarlate foulon B

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(Ech. n° 115)

La nuance de ce nouveau colorant pour laine est

un peu plus bleuâtre que celle de l'ancienne marque 4 *RO* (voir *Rev. gén. mat. color.* t. 9, p. 7).

Les teintures sont très solides au soufrage et à l'épaillage chimique, elles sont solides à la lumière, à l'eau ou lavage, au foulon, aux alcalis et au frottement. Le chromatage rend la nuance plus terne ; il en est de même du fer et du plomb. le cuivre et l'étain sont sans influence.

Les effets de coton sont légèrement teints, la soie se colore en nuance plus claire que la laine

La teinture se fait en présence de 2 à 5 % d'acétique, en commençant à froid ; on monte lentement à l'ébullition que l'on maintient 1 heure; s'il en est besoin, on épuise le bain avec une petite quantité d'acétique et de sulfurique.

Jaune hélindone CG réduit

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(*Ech. n°* 108)

Ce colorant, dont nous avons déjà parlé (voir *Rev. géné. mat. color.*, t. 16, p. 258), est offert sous la forme d'une solution concentrée de cuve-mère, comme la solution du *brun hélindone CM réduit* dont il a été parlé plus haut. La façon de teindre est la suivante :

Dans une cuve contenant 3000 litres environ, pour 30 à 40 kil. de laine, et remplie d'eau, chauffée à 55° C. on met en remuant :

1 k. 5 Colle fraichement dissoute
1 k. 5 Ammoniaque 25 % } Soit ½ g. par litre de bain.
0 k. 3 à 0 k. 5 hydrosulfite conc. poudre (soit 0,1 à 0,15 par litre de bain).

La réaction de la cuve, avec de la phénolphtaléine, doit être faiblement alcaline.

Puis on ajoute le colorant, entre la laine, sèche ou mouillée, on la manipule pendant 20 à 30 minutes, exprime et on la met dans un récipent à fond perforé. Si un second passage n'est pas nécessaire, on laisse la laine pendant une heure ou deux, pour terminer l'oxydation à l'air. On termine le développement complet de la couleur en acidulant ensuite, pendant ½ heure (avec environ 5 % d'acide acétique à 80° C.) après quoi, on rince en eau froide et fait sécher.

Noir bleu d'alizarine 3B

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(*Ech. n°* 117)

Sa nuance est plus verdâtre que l'ancienne marque *B* (*voir Rev. gén. mat. col.* t. 14, p. 200). Sa solidité aux divers agents atmosphériques et chimiques est très bonne, l'unisson est bon ; les effets de coton sont colorés sauf dans les nuances claires ; les métaux n'ont pas d'action.

On teint par les trois méthodes connues.

Par *développement au chrome* : après teinture en présence de 10 % de sulfate de soude et 3 à 5% d'acide acétique, au bouillon pendant une demi-heure, puis addition de 1 % sulfurique et nouvelle ébullition de 1/2 à 3/4 heure. Ensuite on ajoute, selon l'intensité de la nuance à obtenir, 1/2 à 1 1/2 % de bichromate et développe en faisant bouillir encore pendant 1/4 à 1 1/2 heure.

Par *teinture sur laine mordancée* : à la façon habituelle au moyen de bichromate et de tartre en présence d'acide acétique, on fixe par un bouillon de 1 heure 1/2.

Par le *procédé autochrome* : en garnissant le bain avec 10 % de sulfate de soude, on ajoute le colorant et le bichromate dissous séparément et introduit la marchandise à 50° C., porte lentement au bouillon que l'on maintient pendant 3/4 d'heure et épuise le bain par une addition de 3 % acétique et par un nouveau bouillon de 3/4 d'heure.

Noir hélindone B réduit

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(*Ech. n°* 119)

Ce noir à la cuve est le premier qui ait été proposé pour la teinture de la laine. Sa solidité aux divers agents est très bonne ; toutefois un décatissage énergique dégrade la nuance.

Les teintures peuvent être nuancées avec une des couleurs réduites déjà indiquées : brun, jaune, indigo, rouge.

Dans une cuve de 3000 litres environ, pour 30 à 40 kilogr. de laine et remplie d'eau, chauffée à 50° C. on ajoute :

1 k. 5 Colle fraichement dissoute
1 k. 5 Ammoniaque
0 k. 3 à 0 k. 45 Hydrosulfite conc. poudre brev. (environ 0,1 à 0,15 par litre de bain).

On brasse ; la cuve doit être faiblement alcaline (phénolphtaléine).

Ensuite on ajoute le colorant, brasse et entre la laine sèche ou mouillée. On manœuvre 20 à 30 minutes, exprime et met la laine dans un récipient à fond perforé.

Après l'oxydation à l'air on donne un second passage, sans nouvelle addition de colorant. On manœuvre de nouveau 20 à 30 minutes et exprime.

La laine teinte est maintenue environ 2 heures exposée à l'air puis on la rince et fait sécher. L'oxydation des teintures noires s'opère très lentement et n'est terminée que lorsque la laine est complètement sèche. Le noir est d'abord verdâtre et puis il devient plus violacé pendant l'oxydation, il faut y faire attention quand on doit teindre conforme à un échantillon.

Après deux passages à 50-55° C. la cuve est presque complètement épuisée.

La cuve de teinture sera maintenue en bon état par addition d'ammoniaque et d'hydrosulfite ; selon la propreté de la laine elle pourra servir environ une semaine.

Rose indanthrène B pate

Indanthrèn-Rosa B. — Indanthrène-pink
Rosa Indrantrene. — Rosa Indanthreno

(*Badische Anilin & Soda-Fabrik*)

Ce colorant à la cuve permet d'obtenir sur les fibres végétales, des nuances plus bleuâtres que

celle du *rose d'alizarine* mais plus jaunâtres et plus pures que celle du *violet rouge indanthrène RRN* (voir *Rev. gén. mat. color.*, t. **16**, p. 68). Ses propriétés tinctoriales et sa solidité sont à peu près les mêmes, c'est-à-dire un bon unisson, une très bonne solidité à la lumière, au lavage, au potting, au chlore, aux alcalis, aux acides, au soufrage et à la surteinture ; une bonne solidité au frottement, au repassage à l'eau oxygénée ; une assez bonne solidité au vaporisage, une médiocre résistance au débouillissage, même en présence de ludigol.

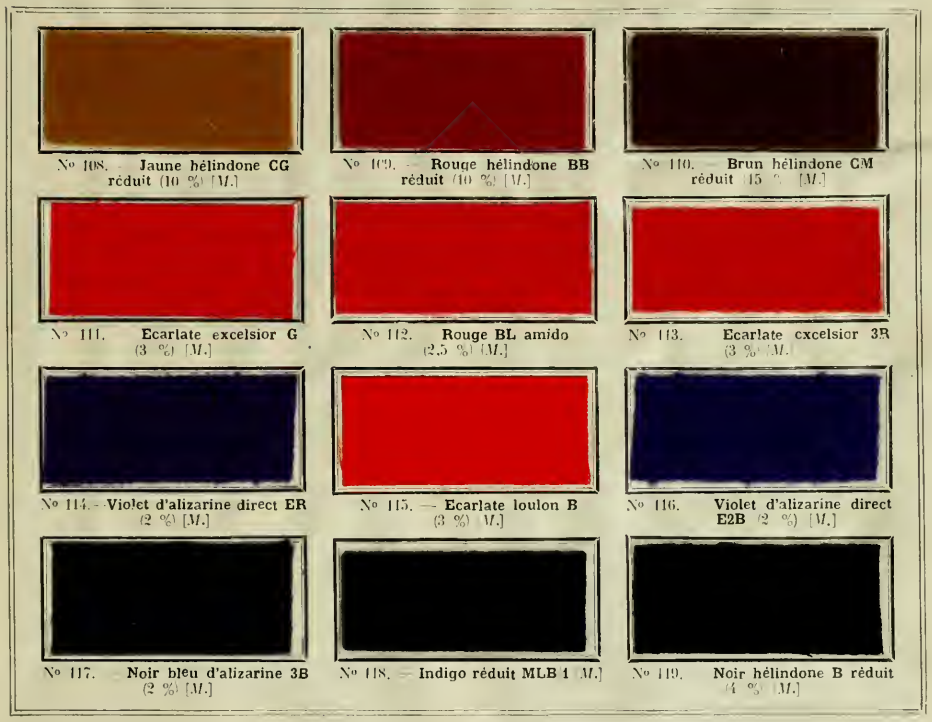
Si par conséquent, le nouveau colorant est supérieur au rose d'alizarine quant à la résistance à la lumière il lui est inférieur pour la résistance au bouillon. Au vaporisage la nuance devient plus terne et un peu plus bleuâtre.

Sur filés, voici le procédé qui est recommandé pour teindre. Pour 45 à 50 kilogr. de coton on mettra 500 litres d'eau douce dans une cuve en bois ou en fer, et à la température ordinaire on ajoutera selon la nuance de 1 lit. 5 à 4 litres de lessive de soude à 40° B. Puis l'hyposulfite en poudre. On ajoutera le colorant délayé dans 10 fois son poids d'eau, en le tamisant ; après 10 minutes en remuant de temps à autre avec précaution.

On teint 1 heure environ à la température ordinaire puis fait égoutter rapidement et rince en premier, à froid, dans 1000 litres d'eau renfermant 50 à 75 gr. hydrosulfite poudre, puis rince à fond en bain légèrement acidulé, et termine par un savonnage bouillant.

Voici la quantité de produits à employer pour 50 kilogr. de coton :

Colorant pâte	Hydrosulfite	Sulfate de soude anhydre
1250 gr.	700 gr.	2 k.
2500 gr.	1000 gr.	5 k.
5000 gr.	1400 gr.	7 k.
7500 gr.	2000 gr.	12 k.



Avec moins de lessive et d'hydrosulfite les nuances sont plus jaunâtres et moins belles. Si la nuance est terne augmenter la lessive. Les bains peuvent servir à nouveau avec :

Colorant 3 4	du poids initial
Lessive de soude.... 1/2	du poids initial
Sulfate de soude.... 1 10	du poids initial
Hydrosulfite	Même quantité qu'au début.

Sur tissu, on peut obtenir, avec le *rose indanthrène B pâte*, des roses par foulardage ou par

impression. Le procédé par vaporisage à la rongalite et au carbonate de potassium (118/111) donne les meilleurs résultats pour l'impression.

Pour le foulardage, on a recours au vaporisage (procédé 210) ou au procédé 197 avec peu de lessive.

Rouge hélindone BB réduit

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning

(*Ech. n°* 109)

Ce rouge se trouve en solution réduite comme le *brun* et le *jaune* dont il a été question plus haut. Ces trois colorants peuvent être mélangés entre eux et avec l'*indigo MLB*/1. La teinture s'effectue comme il a été dit pour le jaune. Les teintures obtenues sont grand teint.

Rouge pour laine K 10 B

Wollrot K 10 B. — Wool Red K 10 B

Rojo para lane K 10 B. — Rosso per lana K 10 B

(*Badische Anilin-&-Soda-Fabrik*)

Ce colorant est destiné à la teinture de la laine en bourre et en fils, mais pas en pièce. Sa solubilité modérée ne le fait pas recommander pour la teinture en appareil. Le cuivre et l'étain ternissent sa nuance ; le fer la fait virer encore plus. L'unisson par tons moyens et foncés est suffisant.

La solidité à la lumière, au lavage, à l'eau, au foulon, aux acides, aux alcalis, au décatissage, au carbonisage et au repassage est bonne ; au potting, à la sueur et à la boue elle est assez bonne ; elle est médiocre au soufrage, à la surteinture et à l'eau oxygénée.

Le chromatage ternit légèrement la nuance et améliore peu la résistance au lavage et au foulon.

En bain neutre, et en présence de sulfate de soude, le *rouge pour laine* K 10 B teint la mi-laine.

Violets d'alizarine direct ER et E2B

(*Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*)

(*Ech. n°s* 114 et 116)

L'avantage de ces deux colorants pour laine est de ne pas bronzer en bain acide, ce qui évite les taches en teinture, la solidité à la lumière et aux alcalis est très bonne, il en est de même au soufrage et au frottement. Au carbonisage, la nuance bleuit un peu. Au lavage et au foulon la résistance est insuffisante.

Le fer et l'étain ternissent la nuance, le cuivre et le plomb sans sont action.

Le coton se colore un peu dans les teintures foncées, la soie reste presque blanche avec le *violet* E2B, et elle est plus claire que la laine, avec le *violet ER*.

La teinture s'effectue à l'ébullition en présence de 10 % sulfate de soude et 4 % sulfurique. On peut nuancer au bouillon.

Violet indanthrène BN extra pate

Indanthren-violet. — Indanthrene violet

Violeta indanthreno. — Violetto indanthrène

(*Badische Anilin-&-Soda-Fabrik*)

La nuance de ce colorant est plus bleuâtre que celle du *violet indanthrène RN* ; il résiste mieux au lavage, au savonnage bouillant et au potting. La solidité au chlore et à la lumière est aussi très bonne. La solidité au soufre, aux acides, aux alcalis, au frottement, au repassage, à l'eau et à la surteinte est bonne. La résistance au débouillissage médiocre, est légèrement améliorée par le ludigol.

Pour la teinture des filés, on prend 1000 litres d'eau pour 50 kilogr. de coton, on ajoute 2 kilogr. carbonate de soude et 3 litres lessive de soude à 40° B (5 litres à 30° B), puis chauffe à 40-50° C ; enlève l'écume qui peut se former et ajoute ensuite l'hydrosulfite en poudre.

Le colorant est ajouté délayé dans 10 fois son poids d'eau et à travers un tamis, finalement on ajoute la solution de sulfate de soude.

On entre les filés, débouillis ou bien humectés.

On teint, 1 heure, à 40-50° C, lave, fait égoutter rapidement et rince, en bain froid renfermant 100 à 150 gr. hydrosulfite pour 1000 litres d'eau, on rince une seconde fois à fond en acide (1 litre sulfurique pour 1000 litres d'eau), rince une troisième fois et savonne au bouillon.

Si l'unisson laisse à désirer, diminuer ou supprimer le sulfate de soude. Si le bain devenait terne ajouter un peu de lessive.

Voici les quantités de drogues à employer :

Colorant pâte	Hydrosulfite	Sulfate de soude anhydre
675	500	2200
1125	500	2200
2250	500	4500
3375	840	4500
4500	1125	6700
6750	1700	9000

En nuances claires et moyennes, le bain s'épuise presque complètement.

Le *violet indanthrène BN extra pâte* se prête à l'impression sur coton par le procédé au carbonate de potasse et à la rongalite avec vaporisage. On peut aussi employer le procédé à la rongalite et à la lessive de soude, mais celui au développement à la soude caustique ne donne pas de bons résultats.

On peut foularder d'après les procédés 197, 204 et 210, c'est le procédé 197 qui donne les nuances les plus vives.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I — ANALYSE

I. — **HUILE POUR ROUGE TURC. (Sur l'analyse de l'—** par le Dr **W. FAHRION** (1). Parmi les nombreuses méthodes d'analyse de l'huile pour rouge turc, on n'en trouve aucune relative à la détermination directe de l'eau. L'auteur emploie dans ce but une méthode simple qu'il a déjà recommandée pour la détermination de l'eau dans les émulsions aqueuses d'huiles. On place dans une capsule de platine 3 à 5 grammes d'huile pour rouge et l'on fait bouillir directement avec une petite flamme de Bunsen. On reconnaît la fin de l'opération à la disparition de la mousse, et à la production de vapeur. Avec un peu d'habitude on arrive à obtenir des chiffres comparables. L'auteur a obtenu dans une huile sodique à 80,3 % de graisse et 3,7 % de cendres ; 14,7, 15,3 15,2 ; 15,1 % d'eau ; puis dans une huile ammoniacale à 77,6 % de graisse et 0,06 % de cendres : 20,7 ; 21,1 ; 21,4 ; 21,3 % d'eau. Comme toute la détermination en y comparant les deux pesées dure au plus 1/4 d'heure, on a très vite une idée sur la teneur de l'huile. Naturellement, on ne peut pas supprimer la détermination de valeur habituelle. On a beaucoup discuté sur celle-ci ces temps derniers. On doit donner raison à ceux qui comprennent comme teneur % de l'huile pour rouge turc, la quantité de graisse obtenue par l'ébullition de l'huile avec l'acide chlorhydrique et épuisement à l'éther.

On ne trouve aucun procédé d'analyse qui comporte une vaporisation directe de l'huile pour rouge turc. On en pourrait établir un cependant, particulièrement pour les huiles à très faible teneur en acide sulfurique combiné, que l'on peut trouver dans le commerce ; l'auteur n'a par exemple trouvé dans l'huile sodique cité plus haut que 0,09 % de SO^3 ; il pensa par suite à une séparation complète de l'acide sulfurique et saponifia directement l'huile avec la soude alcoolique. La solution de savon séparée de l'alcool fut acidulé à l'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther ; mais il ne trouva dans la solution chlorhydrique que 0,13 % de SO^3 ; la différence devait provenir de la liqueur de saponification : l'éther lui abandonna 82,9 au lieu de 80,3 de graisse totale. Comme la graisse totale séparée par l'acide chlorhydrique contenait encore de la graisse neutre, elle fut saponifiée à nouveau avec la soude alcoolique. Le rendement en graisse tomba alors de 80,3 à 78,2 %. Les trois graisses différentes présentaient les caractéristiques suivantes :

	Indice d'acide	Indice d'iode
Graisse totale séparée par H Cl.....	128.9	78.0
La même saponifiée	159.6	78.7
Graisse totale séparée par NaOH	178.8	78.5

L'indice d'iode montre que l'huile pour rouge turc ne contient pas d'acide dioxystéarique secondaire, et qu'il ne s'en forme pas à la saponification. L'élévation du rendement en graisse et de l'indice d'acide peut n'être aussi que la suite d'une absorption d'eau qui pourrait être expliquée par le retour en acide monoricinique des acides polyriciniques. Les acides polyriniques jouent aussi un rôle important à côté de l'acide sulforicinique, dans l'emploi de l'huile pour rouge turc comme l'a prétendu HERBIG ; et en fait l'huile sodique déjà signalée remplissait parfaitement son rôle malgré sa faible teneur en acide sulfurique combiné. Cette teneur était probablement plus forte au début ; elle a du diminuer au lavage par suite de la facile décomposition de l'acide sulforicinique.

On peut tirer des chiffres du milieu du tableau cette conclusion que les acides polyriciniques, quand ils sont bouillis à l'acide chlorhydrique, et saponifiés seulement après, ne se transforment que peu ou pas en acide monoricinique.

P. HUCHET.

(1) Chem. Ztg. Cothen.

I. — **THIOSULFATE. (Nouvelle méthode de titration permettant de titrer le — en présence de sulfites)** [J. BODNER] (*Chem. Ztg*, N° 26, page, 114, *Ztsch. An. Chem.* 1914, 53, page 37).

La méthode est basée sur le fait que $NO_2S_2O_3$ donne avec $AgNO_3$ du nitrate de soude et du thiosulfite d'argent. Ce dernier se décompose avec H_2O en H_2IO_4 et sulfite d'argent. La teneur en soufre de l'acide sulfurique correspond exactement à la moitié de la teneur en soufre du thiosulfate. On titre l'acide sulfurique avec NaOH après l'avoir filtrée pour la séparer du nitrate d'argent précipité par le sel de cuisine.

G. R.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

c). *Organiques*

II *c*.— **CAOUTCHOUC. (Nouveaux travaux sur le —)** M. A. HOET (*Société chimique de Heidelberg*. Séance du 23 janvier 1914, conférence de Ludwidphagen. (*Chem. Ztg* 1914, n° 17, page 188).

Les différentes fabriques de produits chimiques d'Allemagne travaillent en ce moment avec une activité fiévreuse à la fabrication du caoutchouc synthétique. Ce zèle et la méthode avec laquelle certaines usines comme la Badische-Anilin und. Sodafabrik et Bayer poursuivent leurs travaux font songer aux longues années de patientes recherches qui amenèrent la découverte de l'Indigo artificiel. Verrons-nous un jour prochain le caoutchouc artificiel supplanter le produit naturel ? Monsieur Hoet ne le croit pas.

Le conférencier parla d'abord des propriétés du caoutchouc et rendit compte ensuite des méthodes synthétiques et en particulier de celles qui amenèrent la Badische-Anilin-und-Sodafabrik à fabriquer du caoutchouc artificiel. Il faut avant tout préparer économiquement l'Isoprène. On se servait jusqu'à présent de l'huile de térébenthine comme point de départ. On obtint d'après cette méthode un rendement de 25 %. Il est vrai que STANDINGER et GOTTLOW peuvent obtenir avec la sipentane jusqu'à 65 % d'Isoprène en travaillant dans le vide mais la matière première n'est pas présente en quantités suffisantes pour permettre une fabrication rationnelle. La fabrique Bayer, d'Elberfeld, partit alors de l'acétate et de ses homologues en additionnant de la Formaldéhyde et de la Diméthyl amine, en ajoutant des halogènes méthylés aux oxydiméthyl amines ainsi obtenus et en décomposant en Isoprène ces composés d'ammonium.

La Badische Anilin-und-Sodafabrik a trouvé un procédé de fabrication de l'Isoprène en partant des Hv-

drobenzènes ou Phénols et un autre partant de l'alcool amylique en passant par le Triméthyle-éthylène. Seule l'addition de chlore et la séparation de l'acide chlorhydrique dans le vide donnent des résultats théorique. L'alcool amylique n'étant pas une matière première assez abondante, on choisit comme point de départ de la fabrication, le pétrole L'Isopentane, les composés C_nH_{2n}, le Tétraméthyle méthane sont également convertis en Triméthylène par addition de chlore et séparation de l'acide chlorhydrique dans le vide ; la Triméthyl-éthylène se décompose elle-même en Isoprène. Le pétrole étant une matière première extrêmement abondante, le procédé était devenu pratique.

Pour faire du caoutchouc avec de l'Isoprène, il suffit de le conserver très longtemps (1). Cette méthode n'est naturellement pas pratique. On peut polyméniser à chaud (2). Les métaux alcylés polymérisent également l'isoprène (3). On obtient ainsi un caoutchouc anormal qui n'est pas employable. La Badische-Anilin-und-Sodafabrik a trouvé deux méthodes nouvelles. La première consiste à traiter l'isoprène avec les ozonides des terpènes, l'autre à faire agir sur l'isoprène du sodium en présence d'acide carbonique. Le produit devient normal. Les homologues de l'Isoprène : le butadiène et le 2-3 Diméthyl-isoprène donnent des résultats analogues. Ces derniers produits ont à peu près les qualités d'un caoutchouc naturel moyen. Malheureusement le procuit naturel est bien meilleur marché que le produit artificiel et il n'est pas à prévoir que le produit artificiel puisse jamais se fabriquer à un prix aussi bon que le produit naturel. G. R.

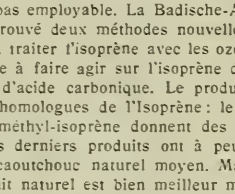
III. — MATIERES COLORANTES

d). Organiques artificielles

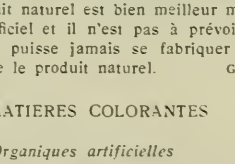
III *d.* — **INDIGO (Nouveaux dérivés de l'—) et couleurs indigoïdes**, par **G. ENGI.** Conférence faite à la Société chimique Bâle-Fribourg-Mulhouse-Strasbourg, le 29 novembre 1913. (*Zeitschrift für angewandte Chemie* 1914, pages 144 à 148).

ENGI et FRÖHLICH obtinrent il y a quelques années en faisant réagir du chlorure de benzoyle sur de l'indigo et des dérivés d'indigo en présence de substances condensatrices telles que le cuivre et de dissolvants tels que le nitrobenzène une série de colorants jaunes pour cuve. C'étaient les premiers colorants pour laine pouvant se teindre à la cuve.

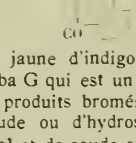
D'après le poids moléculaire, le représentant le plus simple de ce groupe de colorants, le jaune d'indigo ciba 3 G a la constitution suivante :



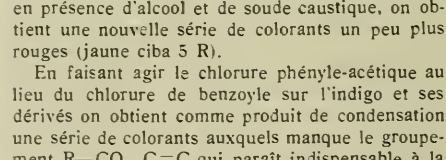
La réaction est fort probablement la suivante :



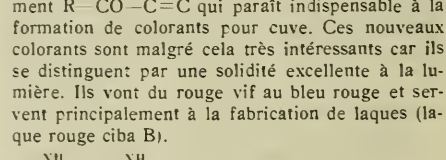
(1) Tilde.
(2) Hofmann
(3) Harries Matthews, Strange.



Ce produit intermédiaire donne un autre produit intermédiaire non isolé :

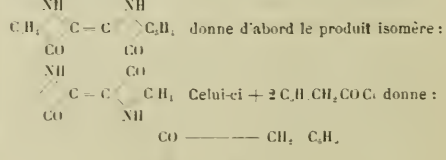


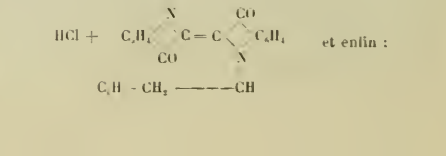
D'après une autre hypothèse, il se formerait des dérivés d'anthraquinone, on se base pour défendre cet avis sur la coloration violette tirant sur le rouge de la cuve ; mais nous nous hâtons d'ajouter que le poids moléculaire ne concorde pas avec cette nouvelle hypothèse.

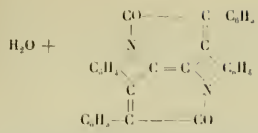


En bromant le jaune d'indigo ciba 3 G, on obtient le jaune ciba G qui est un peu plus rouge. En réduisant ces produits bromés au moyen de sulfhydrate de soude ou d'hydrosulfite de soude en présence d'alcool et de soude caustique, on obtient une nouvelle série de colorants un peu plus rouges (jaune ciba 5 R).

En faisant agir le chlorure phényle-acétique au lieu du chlorure de benzoyle sur l'indigo et ses dérivés on obtient comme produit de condensation une série de colorants auxquels manque le groupement R—CO—C=C qui paraît indispensable à la formation de colorants pour cuve. Ces nouveaux colorants sont malgré cela très intéressants car ils se distinguent par une solidité excellente à la lumière. Ils vont du rouge vif au bleu rouge et servent principalement à la fabrication de laques (laque rouge ciba B).

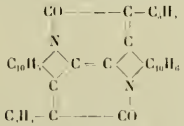




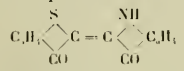


On obtient des colorants analogues avec le 7-7 diméthyle indigo et l'indigo dibromé (5-5). La solidité à la lumière diminue avec le nombre de Br ce qui est en contradiction formelle avec le fait habituel. Les mêmes réactions et les mêmes propriétés caractérisent également les produits de condensation de l'indigo.

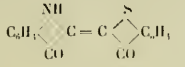
Le β-naphthindigo, le point de départ du vert ciba, donne de façon analogue, avec du chlorure phényle acétique un colorant rouge :



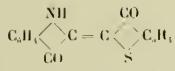
Le 2-thionaphtène-2-indolindigo :



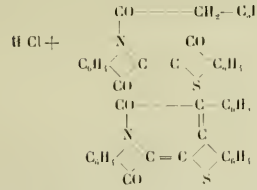
chauffé avec du xylène et de l'éther phényle acétique donne un beau colorant orange qui se teint à la cuve. La solidité à la lumière de ce colorant est bien meilleure sur laine que sur coton, ce qui est de nouveau en contradiction avec le fait habituel :



donne d'abord le produit isomère :



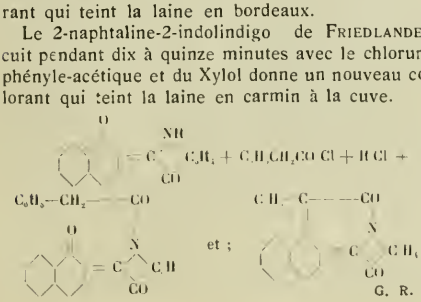
Ce produit $+ C_6H_5CH_2COCl$ donne :



et ensuite :

Le chlorure de benzoyle agit également sur le 2-Thionaphtène-2-Indolindigo en formant un colorant qui teint la laine en bordeaux.

Le 2-naphtaline-2-indolindigo de FRIEDLANDER cuit pendant dix à quinze minutes avec le chlorure phényle-acétique et du Xylol donne un nouveau colorant qui teint la laine en carmin à la cuve.



et ;

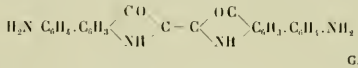
G. R.

III *d*). — **INDIGO (Préparation de substitués**, par M. **ARNOLD REISSERT** (*Ber.* 4, pages 672 à 681).

L'azote appartenant au groupe imine dans l'indigo ordinaire, peut aussi appartenir à un complexe fermé. On part de différents noyaux contenant de l'azote lié à un noyau de benzène. En faisant agir de l'acide chloracétique sur le triazol du benzène, l'iminazol du benzène méthylé ou l'oxydihydroquinoxaline on obtient des dérivés acétiques. Fondus avec l'amide du sodium, les deux derniers dérivés ne donnent pas de résultats, c'est-à-dire que le noyau ne peut être brisé, tandis qu'avec l'acide triazylacétique du benzène on obtient de l'indigo.

On se base sur ce fait pour essayer de fabriquer des dérivés d'indigo en partant de la benzidine. Un colorant vert de cette série est déjà connu (1).

Un autre colorant nouveau de cette série est le 5-5 di (p. aminophényle) — indigo qui est un peu moins intense comme nuance que l'indigo.



G. R.

VII. — TEINTURE

a). *Théorie et généralités*

VII *a*). — **COLORATIONS. (Valeur industrielle des procédés et systèmes actuels de Mesures et dénomination des)**, *Zeitschrift für angew, Chemie* XXVII, p. 25, 20 janvier 1914. par le Dr **PAUL KRAIS.**

A. *Introduction.* — Quand on considère les organes de perceptions extérieures humains, on doit reconnaître que l'organe de la vue est un de nos instruments les plus perfectionnés et les plus sensibles de relation avec le monde extérieur ; et tout en même temps, on s'aperçoit que nous n'avons pas su encore codifier suffisamment nos impressions et les rendre facilement objectives.

Les sciences biologiques nous ont montré quel rôle important jouent les notions de colorations dans la vie des animaux et des plantes, dans leur recherche, dans leurs combats, dans leur disparition. Le rôle joué par le sens de la couleur dans la vie humaine est beaucoup moins important. Et bien que nous imitions jusqu'à un certain point le caméléon dans l'expression de nos sentiments intérieurs, que nous en disions souvent plus long en rougissant et en pâlissant qu'en parlant, nous n'en avons tiré aucun mode de rapport sociaux, aucune « langue » des couleurs. La réponse, s'il en est une, est que la richesse des sensations colorées l'emporte de beaucoup sur les ressources de notre vocabulaire. Nous ne pouvons enregistrer et exprimer nos sensations, dès que nous voulons définir des teintes exactement, que par des comparaisons.

(1) On l'obtient par fusion de l'acide dianthranilique avec des alcalis.

Dès que nous abandonnons le mot de couleur, nous parlons de couleurs criantes, chaudes, froides, vives et ternes, de rouge éclatant, de bleu éclair, de nuances (shade en anglais, Schatten en allemand), etc. Nous n'avons que très peu de mots propres pour dénommer les couleurs fondamentales ; blanc, gris, noir, jaune, vert, bleu, rouge et brun ; nous employons de suite des termes empruntés au monde extérieur, rose, lilas, orangé, violet. Pour les distinctions plus subtiles, nous faisons appel à des combinaisons complètement insuffisantes, comme rouge brun, bleu vert, bleu clair, rouge foncé, etc., quand nous ne refaisons pas encore des assimilations, comme blanc de neige, vert pomme, bleu de ciel, vert de mer, rouge feu, blanc de craie, jaune soufre, jaune d'or, etc.

Les dénominations de teintes employées par les peintres, et rapportées à leurs colorants habituels sont plus exactes, définies et compréhensibles. Le bleu de cobalt, le jaune de cadmium, le rouge d'étain sont des teintes définies, à peu près fixes.

De même dans l'industrie des matières colorantes on a cherché à exprimer de façon définie les différences de teintes ; par exemple pour le violet méthyle que de nombreuses marques mettent dans le commerce on définit les passages du bleu violet au violet rouge par les lettres B à 6B et 3R-2R à R.

Un essai a été tenté dans ce sens par les usines Dolfus, Mieg et C°, à Mulhouse. Elles ont établi 500 teintes en cinq tons (très foncé, foncé, moyen, clair, très clair), en donnant à chaque teinte principale un nom caractéristique ; elles possèdent, par exemple, 25 gris différents de cinq tons chacun, soit donc 125 tons. Leurs noms en sont tout à fait poétiques, comme par exemple les 15 rouges : Rouge aurore, Bordeaux, Cardinal, Cerise, Cornouille, Ecarlate, Etrusque, Framboise, Géranium, Grenat, Groseille, Mandarine, Maroquin, Turc, Vermillon.

Les difficultés rencontrées par les ateliers de confection, et de façon générale par toutes les affaires commerciales ayant à faire avec les couleurs sont connues. Ces difficultés, ces incertitudes sont particulièrement marquées dans les ouvrages pour jardiniers et fleuristes ; on trouve dans les catalogues les noms de fantaisies les plus extraordinaires. Dans les applications industrielles, on emploie de façon générale des cartes d'échantillons numérotées, sur lesquelles les colorations sont produites sur la même marchandise (bois, papier, textiles qu'il s'agit de teindre. On trouve presque toujours la nuance désirée, ceci suffit parfaitement pour les rapports commerciaux entre firme et clients, mais constitue plutôt un impédimenta pour la libre concurrence et par suite pour le progrès.

Ces différentes raisons font que le vœu se manifeste avec une intensité croissante, et provenant des milieux artistes, industriels, commerciaux les plus divers, d'une dénomination internationale des colorations. L'auteur va s'efforcer dans ce qui va suivre d'établir l'état actuel de la question. Il veut tout d'abord étudier les deux points importants suivants :

1) Quelles sont les difficultés qui s'opposent à une dénomination internationale, générale des couleurs ?

2) Celle-ci peut-elle être imaginée sans une méthode indiscutable de mesure des couleurs (colorimétrie) ?

L'auteur veut signaler qu'il n'entre pas dans son principe de rechercher si le sens de la couleur a été suffisamment étudié, utilisé, exploité au point de vue scientifique ; il connaît et apprécie en tant que chimistes le grand nombre de réactions colorées et des méthodes colorimétriques. Il ne veut pas non plus discuter les nombreuses et diverses théories des couleurs données par Newton, Goethe, Young, Helmholtz, Donders, Aubert, Héring, et tant d'autres. Son but est bien plutôt de réunir plus étroitement le sens scientifique et celui pratique des couleurs .

I

Pour ce qui est de la première question, on peut répondre qu'il est à peine possible d'établir une nomenclature internationale utilisable, comportant des lettres et des chiffres. De nombreuses propositions ont été faites ; leur nombre même prouve que le problème n'est pas résolu. Nous devons compter avec le blanc et le noir, encore que ce ne soient pas des couleurs au sens habituel du mot. Nous ne devons pas employer les termes plus clair ou plus foncé, mais plus blanc ou plus noir, et par suite admettre que le blanc, le gris et le noir sont aussi bien des couleurs, que par exemple le rose, l'écarlate et le pourpre. D'autres difficultés viennent de ce que le spectre ne nous fournit pas de couleurs pures ; qu'il faut distinguer entre les lumières colorées et les teintures observées en lumière réfléchie, qu'altère plus ou moins ce qu'on appelle le brillant. Enfin dans la teinture des textiles une difficulté apparaît comme presque insurmontable, celle de la matière servant de support à la teinture. Il est des noirs sur laine à reflets bleutés, rouges ou verts, qu'aucune couleur minérale, qu'aucune reproduction lithographique ne peut donner. D'autre part, une couleur varie avec l'éclairage à laquelle elle est soumise. La lumière solaire ne varie pas seulement au cours de la journée, mais encore avec les pays, le voisinage de la mer ou de la montagne. La variation est plus forte encore avec la lumière artificielle.

Il faut signaler à ce sujet le gros progrès créé par la mise en service des lampes à arc Dufton-Gardner à verres bleutés, dites lampes à lumière solaire, dont l'emploi se répand dans les teintureries et fabriques de matières colorantes, comme dans les ateliers de confection et de tissus d'ameublement. De même une découverte importante a été faite avec la lumière Moore obtenu par passage d'un courant électrique dans un gaz raréfié. Mais la lumière n'est pas toujours assez intense ni assez régulière. Toutefois cependant les teinturiers en soie suisses ont récemment pris la décision de ne faire leurs échantillonnages qu'à la lumière Moore.

L'auteur estime qu'en l'absence de lumière Gardner ou Moore ,ou travaille au mieux avec la lampe Nernst Les grosses difficultés rencontrées dans les échantillonnages ont amené les teinturiers à ces conclusions qui peuvent paraître extrêmes, que non seulement il faut échantillonner à des lumières analogues, mais que l'échantillon et la matière même doivent être teintes avec le même colorant ; deux colorations identiques à la lumière du jour ne l'étant plus à la lumière artificielle. On peut souvent observer le fait dans les costumes de femmes : alors que la laine et la garniture de soie vont très bien à la lumière solaire, à la lumière artificielle la soie rougit, la laine se bleuie, l'harmonie est détruite.

La dénomination des couleurs doit pour sortir de son état primitif, marcher de pair avec les méthodes de mesure. Or nous sommes actuellement dans une mauvaise voie. La colorimétrie basée sur les lumières colorées (comme celle de Aron, Kallab, Lavibond) ne donne pas plus de solutions générales que sur les colorations par réflexion (Meyer, Baumann, voir plus loin).

Nous ne connaissons jusqu'ici aucune mesure de l'intensité de coloration ; il ne nous est pas possible de dire qu'une lumière colorée d'une certaine longueur

d'onde produite de telle ou telle façon a un effet optimum. Nous pouvons encore moins fixer de limite à l'intensité d'une lumière réfléchie, puisqu'il ne nous est possible d'en séparer la lumière blanche qu'elle contient.

Aussi les méthodes colorimétriques n'ont-elles encore que des bases bien faibles. Il est étonnant que l'on n'ait pas encore tenté de produire des couleurs déterminées du spectre à des intensités les plus fortes possibles, pour voir jusqu'à quand l'œil peut s'en accommoder. De pareilles recherches, dangereuses d'ailleurs pour l'opérateur, nous seraient très précieuses.

Toute la colorimétrie actuelle, tant qu'elle ne sera pas basée sur des limitations dynamiques, d'après des sources lumineuses diverses, ne pourra tenter de devenir internationale, mais ne pourra être appliquée qu'à des desiderata déterminés, et encore de façon incomplète.

Littérature. — La théorie des trois sensations fondamentales est, d'après l'auteur, indiquée de façon nette par J. V. Kries dans le traité de physiologie de Nagelf (Vieweg 1905). Il passe ensuite à une analyse des ouvrages de Rosenstiehl et en particulier de son dernier traité de la couleur (1). Il en rappelle les principales notions. Etablissement des couleurs complémentaires et représentation d'une intensité de coloration par l'angle d'un secteur coloré. Distinction essentielle entre des sensations, les lumières et les matières colorées. Action du noir absolu sur les couleurs pures aux disques tournants, etc. Etablissement du blanc fixe (sulfate de baryte précipité) et du noir absolu (caisse tapissée de velours de soie noire et percé d'une faible ouverture).

L'auteur signale encore le Manuel d'optique physiologique de Helmholtz (II, 3, 1911, Gullstrand, Kries, Nagel) dans lequel il estime trouver les principaux principes établis par Rosenstiehl (2).

Appareils et méthodes les plus connus de mesure et dénomination des colorations

1). — Table internationale des tons par Radde, 1870, Hambourg (3). Elle se compose de 14 cartons présentant en 42 gammes environ 900 tons ; elles comportent 10 tons cardinaux à la base : le carmin, le vermillon, l'orangé, le jaune, le vert d'herbe, le vert bleu, le bleu, le violet, le pourpre. Toutes les teintes sont vernies.

2. — Lexique de cor. — C'est un ouvrage de la table de Radde. et sans intérêt spécial.

3. — Le chimiste viennois Karl Mayer a publié en 1911 à Berlin un ouvrage sur la science du mélange des couleurs et son emploi pratique. Il se base sur le système des trois couleurs fondamentales et admet pour cela des solutions concentrées de rhodamine, bleu méthylène, thioflavine. Toutes ses teintes sont numérotées en fonction de Rx Gy Bz, chaque couleur étant divisée en 100 parties. Il fait des comparaisons inattendues avec un thermomètre, le point de congélation indiquant le blanc, qu'il appelle encore couleur nulle et l'ébullition représentant le maximum de coloration. L'auteur a fait quelques essais avec cette méthode ; il n'est pas arrivé en particulier à produire le noir par mélange des trois couleurs ; le rouge domine toujours ; il ne pense pas que la méthode de Mayer, rapide, puisse avoir une valeur industrielle.

4. — Kallab. — On connait son appareil à disques superposables transparents et colorés. Outre qu'il s'agit de lumière colorée, les bases scientifiques sont nulles, et l'appareil ne présente aucune sûreté.

5. — Chromoscope de Arons. — C'est un appareil à lumière colorée récemment décrit (Ann. de Phys. [4] 39, 545, 1911), et dont les bases scientifiques permettaient les plus grandes espérances. Mais il semble que deux difficultés soient infranchissables ; d'abord le grand prix de l'appareil et ensuite l'impossibilité d'obtenir des tons mélangés comme le brun, sans des combinaisons optiques très compliquées.

6. — Chromoscope de Ralph, v. Klemperer. — Cet appareil a été décrit en 1912 (z. füralig. chem. 1911) ; il est très simple, très maniable ; c'est la maison Zeiss qui en a entrepris la construction ; mais il n'est pas encore dans le commerce. On doit employer comme disques de comparaisons les feuilles colorées de Kallab, et on recommande la lumière Mocre comme source lumineuse. L'auteur a constaté que l'on pouvait travailler de façon suivie et rapide avec cet appareil en lumière Nernst, mais que son emploi est limité à des tons clairs, et intenses.

7. Tintomètre de Lovibond. — C'est un appareil à verres colorés basé sur le principe des trois couleurs; il a été établi en 1886 par J. W. Lovibond à Salisbury (Angleterre) et tout d'abord pour les brasseries, mais son application s'est répandue.

Il part de ce que des tons égaux de rouge, jaune, et bleu superposés donnent par transparence un gris neutre jusqu'au noir. Il a cru trouver les tons de rouge jaune et bleu correspondant à cette condition en partigeant en secteurs égaux l'échelle des longueurs d'onde du spectre. Chacune des trois teintes principales ainsi trouvées est établie en 155 intensités graduées de 0,006 à 20. On obtient ainsi 465 verres colorés avec lesquels Lovibond prétend pouvoir représenter toutes les nuances. D'après le prospectus, cet appareil serait d'un emploi général dans les teintureries de soie, laine et coton, les fabriques et teintureries de papiers, les ateliers de peintres, les fabriques de matières colorantes, les malteries et brasseries, la métallurgie, les fabriques de savon, de sucre, les laboratoires d'analyse chimique, les études sur le daltonisme : enfin cet appareil serait adopté comme normal par deux associations américaines de chimistes cotonniers et tanneurs. L'auteur a fait des essais avec cet appareil.

Dans l'idée que le numéro 20 représentait la plus grande intensité de coloration, il s'est fait adresser les numéros 10, 5, 2, 2, 1, 0,5 ; 2×0,2 ; 0,1 de chaque couleur et il a constaté que l'on était loin des promesses du prospectus. On n'obtient pas par superposition des verres de numéros analogues des gris neutres. Si l'on superpose le bleu, le rouge, le jaune 10, qu'on regarde une feuille blanche à travers, que ce soit à la lumière du jour, ou du gaz, de la lampe Nernst ou Moore, on obtient toujours un gris fortement rougeâtre.

Il a fallu pour obtenir des gris :

10 Bleu	+	10 Rouge	+	10 Jaune	+	2 Bleu
5 »	+	5 »	+	5 »	+	1 »
2 »	+	2 »	+	2 »	+	0,7 »
1 »	+	1 »	+	1 »	+	0,5 »

Les sommes ne s'accordent pas exactement non plus ; que l'on compare 5+2+2+1 de bleu à 10 de Bleu,

(1) L'analyse a déjà été faite dans la R. G. M. C., 1913.

(2) Les travaux de M. Rosenstiehl sont bien antérieurs à cette publication (N.d.T.).

(3) L'auteur rappelle l'existence au Deutschen Museum d'un atlas viennois datant de 1794. Il passe sous silence les travaux de Chevreul (N. d. T.).

on obtient un bleu bien plus foncé dans le premier cas (environ 10,09). De même pour le rouge.

Les couleurs choisies ne sont pas pures. On peut conclure que le tintomètre de LOVIBOND, peut avoir quelque valeur pratique dans des déterminations techniques, mais qu'on ne peut rien lui demander d'autre.

8. — Carte de nuances de BAUMANN. — Paul BAUMANN de ALE a commencé par établir, avec une expérience, un soin et une patience remarquables, une collection de nuances de la peinture à l'eau, accompagnée de recettes de mélange, et destinée d'abord aux seuls praticiens des décorations murales, et il est passé de là à un système. Il a édité en 1912, et protégé par un dépôt de modèle, un nouveau système de cartes de nuances, fournissant une méthode particulièrement commode de mesure et dénomination des teintes.

Le but de BAUMANN est essentiellement pratique, et il n'a pas hésité à forcer l'assemblage de certaines couleurs dans le cercle qui forme la première page de son ouvrage : il saute de l'orangé au jaune, du bleu au violet, de façon un peu irrégulière. Les inégalités proviennent de ce qu'il n'emploie en premier lieu que des colorants stables à la lumière, les autres n'étant employés qu'à la dernière extrémité.

Son principe de nomenclature est le suivant :

Jaune = C ; Orangé = O ; Rouge = R ; Pourpre = P ; Violet = V ; Bleu = B ; Vert = V ; Blanc = W ; Noir = X.

Les quatorze degrés du blanc au noir sont dénommés W — 1 X — 13 X — X ; les passages des couleurs principales sont indiquées par de petites lettres, qui peuvent être répétées s'il est nécessaire ; comme par exemple : Cg (Jaune vers le Vert), Cgg (Jaune deux fois vers le Vert). Avant de nommer la couleur on donne dans les mélanges l'indication du constituant blanc ou noir ; il en résulte une nomenclature assez compliquée mais très sure.

BAUMANN a établi sa carte de façon éminemment pratique et indépendante. Il nomme les quatre firmes qui lui ont procuré les colorants ; il nomme les produits dont il se sert et leurs rapports de mélange.

L'auteur s'est convaincu par de nombreux essais de la commodité et de la rapidité d'un échantillonnage avec cette carte de BAUMANN. Il a pu établir en moins de 10 minutes 20 nuances de tapis, meubles, étoffes et tableaux dans sa demeure. Il considère cette carte comme un grand progrès.

D *a*) L'auteur décrit de longues recherches personnelles sur les modifications d'une nuance suivant l'éclairage. Il compare la lumière électrique à celle du gaz et à celle du jour et donne des tableaux de variation.

Il étudie ensuite l'application de la méthode des disques tournants à la vérification des nuances de la carte de BAUMANN. Il ne trouve pas les mêmes complémentaires par mélange des matières et rotation des disques (1). Il étudie aussi la modification d'une coloration par le blanc ou le noir.

b). L'auteur s'est livré à une vérification inverse de la carte de tons de BAUMANN. Il a choisi diverses nuances de cette carte et a prié diverses firmes industrielles de les reproduire. Il a choisi les dix tons suivants, foncés, moyens et clairs :

1. Brun rouge foncé .... 298 (11 R 3)
2. Jaune brun ..... 519 (7 Co-Oc 4).
3. Rouge fort ..... 304 (7 R. Ro).
4. Rouge cire ..... 347 (2 Ro-Ov).
5. Jaune fort ..... 525 (CO).
6. Jaune vert ..... 871 (6 Gcc 3)
7. Gris (brunâtre) ..... 98 c (5 Gc 6 ½).
8. Bleu clair . . .. 1052 (1 Bgg).
9. Gris bleu foncé .....1120 (11 Bg 3).
10. Lilas .....1268 (3 V-Vp).

La Badische Anilin und Soda Fabrik, les Farbenfabriken Bayer, ont bien voulu reproduire ces tons sur coton, laine et soie. La maison SACHSE et ROTHMANN, à Stuttgart a fait les touches à l'huile et la maison CARL CRONMULLER, à Tübingen, les touches à l'eau.

L'auteur remercie ces maisons de leur obligeance. Il n'a pas pu faute de temps et d'argent en faire faire davantage.

Il a donc reçu 79 imitations qu'il a contrôlées et classées ainsi :

1. La nuance est tout à fait différente du modèle.
2. — nettement différente du modèle.
3. — un peu différente du modèle.
4. — suffisamment proche pour la pratique.
5. — tout à fait analogue.

Il a pu ainsi trouver à la lumière du jour 54 numéros 5 ; 13 numéros 14 ; 4 numéros 3 et 9 numéros 2.

Donc 67 des imitations, soit plus de 88 % sont satisfaisantes. Il considère ce résultat comme très brillant.

A la lumière électrique (lampe Wotan) il trouve 20 numéros 5 ; 24 numéros 4 ; 11 numéros 3 ; 11 numéros 2 ; 13 numéros 1. Il a donc 44 bons résultats contre 35 mauvais.

F. *Résumé.* — L'auteur a donc indiqué dans l'introduction les principales difficultés qui s'opposent à l'établissement d'une dénomination universellement valable des colorations, tout en indiquant qu'une pareille classification était désirée de divers côtés.

Il n'a pas pu trouver une méthode employable dans tous les cas et pour tous les buts ; il ne pense pas qu'il en puisse exister une dans l'état actuel de nos connaissances.

Il montre par ses descriptions et ses exemples que les industries relatives aux teinures et matières colorantes se donnent beaucoup de peine pour surmonter les difficultés qu'elles rencontrent et que de nombreux techniciens s'occupent activement de ces questions.

Le but de son travail est d'attirer sur ces problèmes l'attention des travailleurs scientifiques. Leur aide est nécessaire, pour arriver à un résultat satisfaisant. La science avec son caractère international arrivera plus facilement à une solution générale, si elle fait des progrès, que ne peuvent le faire la technique et l'industrie localisées et leurs collaborateurs.

Il règne encore dans les questions de colorations de grandes incertitudes. Tout essai d'éclaircissement et de simplification doit donc comporter un compromis. Voici toutefois celui de l'auteur :

« On prend la carte de tons de BAUMANN et l'on se base en même temps sur le système de nomenclature du même auteur ». On peut encore approfondir la méthode, mais elle suffit déjà dans sa forme actuelle pour de nombreux usages industriels et mérite de se répandre davantage.

Les avantages en sont : le bon marché, une manipulation commode, un grand nombre de nuances, un mode facile de recherche, des possibilités d'emploi de divers côtés.

(1) L'auteur ne fait que retrouver des notions déjà établies par M. Rosenstiehl. Le mélange des matières est tout différent du mélange des sensations ; la seule dilution d'une matière colorante avec le blanc ou le noir pouvant changer sa couleur (N.d.T.).

Les inconvénients sont des irrégularités optiques par suite de l'emploi de colorants commerciaux qui ne sont employés pour la plupart qu'en peinture à l'eau et aussi une nomenclature assez compliquée.

D'après les recherches de l'auteur (détermination de nuances, imitation de touches colorées, recherches avec les disques tournants) on peut mieux travailler avec les tons de BAUMANN qu'avec les appareils à lumières colorées (KALLAB, ARONS), ou les couleurs imprimées à l'huile (RADDE, COR) ces impressions n'étant pas assez claires ni assez précises pour l'œil, et, pour les lumières colorées, la représentation du jaune faussant trop les résultats.

La proposition de l'auteur est donc un compromis, puisque nous savons fort peu de chose sur les questions d'intensité.

L'auteur recommande par suite de s'en tenir d'après ROSENSTIEHL au blanc fixe pour le blanc, au velours de soie pour le noir. La question de l'intensité de coloration et du brillant est à serrer de plus près. Nous ne manquons pas de couleurs intenses, comme l'ultramarine, le vert de Schweinfurt, le jaune de chrome, etc ; mais comme elles ne réfléchissent pas des couleurs pures au point de vue spectral, nous ne pouvons les employer qu'au sens de BAUMANN. Encore ne savons-nous pas si l'on n'en découvrira pas de plus pures et de plus brillantes.

Les industries relatives aux matières colorantes et aux teintures auront toujours à compter avec une quantité de difficultés et d'empêchements dans leurs échantillonnages. (Eclairage brillant de la matière, couleur superficielle) ; mais s'il s'agit d'établir une nuance donnée de matières diverses, on donnera la préférence à la représentation sans brillant, absolument mate (pigmentaire) à toute autre (impression à l'huile, lumière colorée). Elle doit servir de base à la dénomination et à la mesure des colorations.

L'auteur termine en faisant appel à la collaboration de l'industrie et de la science pour la résolution de ces difficiles problèmes.

P. HUCHET, trad.

VII *a*). — **TEINTURE. (Contribution à l'histoire de la —)**, par M. **JULIUS HUBNER** (*J. Chem. Soc. Ind. Manchester Section*, 1913, XXXII n° 22, p. 1043).

Pour apprécier complètement l'importance et la valeur éducative des recherches sur l'histoire du commerce et de l'industrie, il faut lire le travail qui a occupé l'existence de BECKMANN ; son histoire des inventions. A mon avis, tout étudiant de technologie doit se familiariser avec l'histoire de la partie particulière qu'il étudie. Pourtant on néglige presque complètement ce point dans nos établissements d'instruction, et dans l'ensemble nous ne trouvons dans nos livres modernes de technologie que les références historiques les plus élémentaires. Dans certains cas, ces références ne consistent presque qu'en la répétition d'études faites par des écrivains de la fin du XVIIIe siècle et qui ont passé jusqu'au jour d'aujourd'hui d'une publication à l'autre.

Je devins plus fermement convaincu de l'importance des recherches historiques, quand le professeur MELDOLA traita de « l'art de la teinture dans l'antiquité », dans l'allocution présidentielle qu'il tint en 1910 à la Société des Teinturiers, et dont cet exposé n'était pas une des parties les moins importantes.

Il conclut par les paroles suivantes : « Je pense qu'il est désirable que des sociétés techniques telles que la nôtre inscrivent dans leurs travaux l'étude historique. Néanmoins il est désirable d'assurer l'enregistrement de ce qu'ont été les anciennes industries et les experts en chaque sujet particulier sont certainement les gens les plus indiqués pour entreprendre ce travail.

Le professeur MELDOLA (J. Soc. Dyers and Col., 1910, 26, 110) a très complètement tiré parti de nombreux passages intéressants de PLINE ; l'histoire de la pourpre a été le plus complètement traitée dans « une contribution à la renaissance de la pourpre », par A. DEDEKEIND (4 volumes, Berlin, 1898), tandis que tous les passages de l'Ancien testament, se rapportant au tissage et à la teinture, ont été rassemblés à part des autres dans un rapport sur « Les colorants chez les anciens », par CHAS. GLEN (J. Soc. Dyers and Col., 1911, 293-6). C'est de ces sources que je vais donc citer seulement quelques passages qui peuvent être intéressants.

Nous avons la preuve définitive que les Egyptiens pratiquaient l'art de la teinture sous la douzième dynastie, environ 2500 ans avant Jésus-Christ (J. HUTNER, « Analyse de quelques industries égyptiennes anciennes », J. Soc. Dyers and. Col., XXV, 8, 1939). La couleur de tous les bandages teints des momies était jaunâtre, et, dans la plupart des cas, avait été produite avec la matière colorante jaune du safran vulgaire Deux des bandages étaient teints en jaune rouille. En dehors du jaune on obtenait à cette ancienne période des teintures d'autres couleurs, puisque d'après GLEN, on a trouvé à Thèbes un vêtement teint à l'indigo, datant de 300 ans avant Jésus-Christ. Dans Exode (XXVIII et XXIX, environ 1490 ans av. Jésus-Christ), nous trouvons relative de « fil en laine ou en lin des couleurs les plus fines » et de fils travaillés « en bleu, pourpre et écarlate ».

D'après HERODOTE (VI, 21) (484-408 av. J.-C.). « Les Milésiens importèrent à Tarente leur bonne race de moutons et introduisirent en même temps l'art de teindre et préparer la laine ».

CÉCILIUS (mort en 168 avant J.-C.) et PLAUTE (184 avant J.-C.) nous rapportent que MOLONICHAMIS teignait le drap en mauve et VIRGILE (70-19 av. J.-C.) parle à nouveau des laines teintes par les Milésiens, comme il suit :

« Les Nymphes, placées tout autour font aller leurs fuseaux et travaillent les laines de fraîches couleurs des Milésines ».

Dans le livre VII, chap. LVI, PLINE (traduction hollandaise de 1601), établit que la teinture de la laine était l'inventions des « Lydiens de Sardis » et au livre VII, chp. LVIII, au sujet des « Diverses espèces de laines et de draps », parlant de la laine égpytienne, il dit que « le drap qu'on y fait, quand il est usé jusqu'à la corde, est teint et sert à nouveau jusqu'à ce qu'il soit encore usé ; il dure ainsi toute une vie d'homme ».

On trouve dans le livre VIII, 2 chap. XLVIII, le fait suivant qui est des plus curieux. « J'ai vu

moi-même teindre les tissus des moutons sur leur dos, pendant qu'ils sont en vie, avec de la pourpre, de l'écarlate en grains et la liqueur violette du poisson (Murex » ; ils emploient pour cela certaines écorces d'un pied et demi de long trempées dans ces couleurs, ainsi imprégnées et placées sur les toisons, comme si ces rites licencieux et superflus devaient forcer les travaux de la nature et faire pousser la laine colorée ».

Dans le livre XXV, chapitre VIII, au sujet des secrets de teinture du drap » il parle de trois « teintures... l'une en grains qui rivalise dans les roses avec cette brillante couleur orientale.... l'écarlate ou pourpre de Tyros ou Ditapha double teint... la seconde couleur améthyste et ressemblant à la violette de mars... la troisième faite de pourpre et de nacre de coquillages... avec laquelle on obtient des draps dont la couleur tire fortement sur celle du « Tornsol ».— Comme le nom « Tornsoll » ou « Turnsol », revient fréquemment dans cette vieille littérature, je dois m'y rapporter dans l'histoire des matières colorantes.

D'après Pline[2], livre XXIX hap. 1, les Grecs ne connaissaient avant Alexandre le Grand (336 av. J.-C), que quelques couleurs. Ce n'est que du temps de celui-ci et de ses successeurs qu'ils mirent à profit dans la teinture le noir, le jaune, le vert et d'autres couleurs en acquérant l'art de les fixer sur le lin.

Un témoignage très remarquable au sujet de la solidité de fixation de ces couleurs est donné dans la « Vie d'Alexandre » de Plutarque (Bichoff[3]). Il trouva parmi les trésors des palais du roi en Perse une grande quantité de matières teintes en pourpre, qui bien qu'âgées de 180 ans, n'en avaient pas moins conservé leur superbe éclat. Il attribue ceci au fait que la pourpre avait été préparée avec du miel.

Il ne peut cependant être mis en doute que l'alun et un certain nombre d'autres composés, spécialement des sels de fer, ne fussent utilisés en teinture comme mordants par les anciens. Bien que Beckmann[4] soutienne que l'alun pur fut méconnu du temps de Pline, l'extrait suivant de cet auteur montre qu'on était bien familiarisé avec ce corps. Dans son livre XXV, chap. XV il dit « pour l'alun clair, qu'ils appellent l'alun blanc, il convient à colorer la laine avec une teinture de couleur peu foncée, au contraire l'alun « noir » sert pour les couleurs sombres et brunes ». Si l'alun « blanc » ici mentionné avait été un sel de fer on n'aurait pu produire de couleurs claires.

D'après Macquer[5] « les gens distinguaient en teinture trois opérations : 1) ouverture et dilatation des pores ; 2) le trempage dans la liqueur colorante ; 3) la fixation de cette couleur au moyen de certaines drogues (de qualité styptique ou astringente). Les Romains appelaient cette opération de fixation « colorem alligare » et employaient pour cet usage une sorte de fard, auquel Pline attribue la propriété de fixer les couleurs sur la laine avec une telle efficacité qu'elles ne passaient jamais.

Le tilleul était aussi utilisé par les teinturiers du temps de Pline sous le nom de « Lapis Phrygins », probablement pour la teinture en guède, indigo ou rouille (Pline, livre XXVI, chap. XIX ; Dioscorides, livre V, chap. XLI).

Pour ce qui est de la teinture au Xe siècle, nous trouvons dans le commentateur Savius, au sujet d'une remarque faite par Virgile sur le prix élevé des toisons milésiennes : « toisons milésiennes, laines de la plus grande valeur, pour Milet c'est une cité d'Asie, où sont teintes les meilleures laines » ; et Prudentius (mort en 404) dans un hymne en l'honneur de Saint-Romain, nous informe par les mots suivants de l'utilisation de certaines herbes en teinture.

« Ils couvrent de figures ce cadre joyeux ; l'art s'y ajoute par des fils, deux fois teints avec des herbes et mêlant joyeusement sous la chaîne qui les joint leurs couleurs variées et leurs formes imagées ».

Sidus Appolinaire (Chant XV) décrivant les produits des diverses contrées, nous informe que pendant le cinquième siècle, la soie était apportée depuis la région de Sérés pour être teinte en Phénicie. « Le murrex de Tyr, deux fois bouilli dans la chaudière, a teint les fils de soie ».

Suivant Bischoff[3], nous trouvons que les teinturiers étaient hautement estimés en Perse dans les temps très primitifs et que, bien que Mahométans, ils avaient le Christ pour patron. Une très vieille et gracieuse tradition persanne (Henry Sieke, notes sur Evang. Infantiae Saheator, p. 55) dit que le Christ était un teinturier en apprentissage chez un patron qui lui apprenait à teindre les étoffes en différentes couleurs ; le Christ placa toutes les matières et tous les draps ensemble dans une cuve et son maître quand il les en sortit, trouva à son grand étonnement, que chacun était teint comme il l'avait demandé. Arbrii de la Brosse, dans un « Luxian Persieum » dit au sujet de la « teinturerie », que même à la date où il écrit (1641), une usine de teinture s'appelle en Perse « atelier du Christ ».

Bischoff établit que la teinture n'était pas pratiquée en Occident avant le cinquième siècle. Lewis Anthory Manutory, dans ses « Antiquités italiennes vol. II, Dis. 24, page 367), nous dit que d'après un vieux manuscrit d'un monastère italien, il y avait des teintureries en Italie au huitième siècle ; mais nous trouvons fréquemment affirmé que l'art de la teinture fut introduit en Italie par les Croisés et en même temps que les nouvelles matières colorantes inconnues en Europe à cette époque.

La teinture en noir doit, cependant, avoir été pratiquée en Allemagne au Xe siècle, car Bishoff nous dit que sous Henri Ier, il s'était formé une association des teinturiers en noir. L'empereur Frédéric Ier Barberousse, prit Milan au XIIe siècle et il en résulta que beaucoup de teinturiers de cette ville gagnèrent l'Allemagne.

La teinture était florissante au XIIe siècle à Jérusalem et dans ses environs, où elle était exclusivement dans les mains des Juifs ; c'est ce que

montrent amplement les récits suivants de Benjamin de TUDELA dans ses « Premiers voyages en Palestine » (1163, traduit par Thomas WRIGHT). A Jérusalem « les teintureries sont affermées à l'année et le privilège exclusif de la teinture est acheté au roi par les Juifs de Jérusalem, deux cents individus qui habitent dans une extrémité de la ville, sur la tour de Daniel », plus loin, « douze Juifs, teinturiers de profession, habitent Bethléem » et au sujet de Nob, la cité des prêtres, il dit que « les deux Juifs qui habitent ici sont des teinturiers ». A Jaffa nous sommes informés que « un Juif seulement, teinturier par profession, habite ici » de même que Brindisi « contient environ dix Juifs, qui sont teinturiers ». « Corfou a seulement un Juif, un teinturier, du nom de R. Joseph » et finalement au voisinage de Thèbes il y a environ deux douzaines de Juifs qui sont les ouvriers les plus éminents de toute la Grèce pour la fabrication des draps de soie ou de pourpre ».

Quelque temps plus tard, en Italie, l'art de la teinture était entièrement dans les mains des Juifs, qui étaient, sans doute, venus de l'Est.

En Allemagne, dans les temps plus primitifs, régnaient entre teinturiers les règlements les plus minutieux. BISHOFF nous raconte qu'un apprenti devait servir cinq ans avant d'être apte à recevoir la maîtrise et qu'il avait à travailler huit années de cinq heures du matin à sept heures du soir. Les cinq années d'apprentissage étaient finalement suivies d'un examen pratique appelé le « chef d'œuvre » pour acquérir la maîtrise. Il consistait à teindre « en drap de lin long de 24 aunes, large de deux dans la cuve d'indigo clair ; puis deux livres de fil de laine en bleu de guède (garance ?) et la même quantité en bleu d'indigo.

A une époque aussi primitive que le XVIIIe siècle, les teinturiers allemands formaient une corporation (Extrait de Christoph. Theophilius von Murr, Akltesle Nurnbergische Handwercesgeschichte and Original Urkennden von 1255-1540).

Un règlement français de 1385 sépare les teinturiers en « teinturiers en bon teint » et « teinturiers en petit teint ».

En 1418, nous trouvons en Allemagne une loi (Luduk, Puétteck's Reichgeschichte, 145 IV^a,) interdisant à un marchand d'acheter dans une ville du drap non teint pour le teindre dans une autre. il devait être teint là où il était acheté. Les teinturiers étaient alors répartis en teinturiers sur drap, en guède, ou teinturiers rhénans, et en teinturiers en noir ou mauvais teinturiers ; même parfois encore plus tard en teinturiers sur laine, ou fins teinturiers, teinturiers en noir et teinturiers sur soie.

C'est au XVe siècle que nous voyons pour la première fois s'introduire une fabrique de soie en Allemagne et les teinturiers sur soie possédaient le privilège de ne pas dépendre d'une corporation. Leur art était considéré comme un « art titre » et ils ne portaient pas le nom de « maîtres » mais celui de « messieurs ».

Au XVIe siècle, on faisait une distinction entre les teinturiers en noir et ceux qui travaillaient les autres couleurs ; en 1505, on trouve un Hans, teinturier en noir ; en 1537, un Wilhelm Aichler « teinturier » tout court.

La relation de BISCHOFF sur le voyage des aides teinturiers est des plus intéressantes. Il montre comment ils allaient de place en place et comment chaque maître donnait joyeusement asile au voyageur cherchant à acquérir la connaissance la plus complète des progrès qui avaient été faits en teinture dans les autres parties de la nature. En ce temps, la teinture était considérée comme « un art secret », pour tout ce qui constituait le monde étranger à la corporation, dont les membres étaient fidèlement liés par un pacte ; ceci est plus qu'on ne peut le dire conforme aux mœurs de ces temps.

Selon BECKMANN, un acte de la Diète en 1577 interdisait l'usage de l'indigo à la place de la guède, le décrivant comme une teinture pernicieuse, trompeuse, rongeante et corrosive (esprit mangeant) pour la fabrication de laquelle on se servait de vitriol et autres substances corrosives. Cette interdiction fut renouvelée en 1594 et 1603. Le duc Ernest le Pieux en édicta une semblable pour la Saxe, plus tard, en 1650.

En Angleterre, nous trouvons pour la première fois mention de l'indigo en 1581 sous le règne d'Elisabeth ; c'est pourtant au sujet de la teinture noire c'est-à-dire « que des articles de laine ne doivent pas être teints en noir avec n'importe quelle noix de galle, garance ou autres matières avant qu'elles n'aient reçu une première couche cu n'aient été rendues bleues par la guède, ou un mélange de guède et d'indigo.

Il ne peut y avoir que peu de doute sur le point de savoir si les anciens Bretons savaient tisser (BARLOW) car on a retrouvé dans leurs anciens tumulus des pièces de drap grossier. Il est dit que Boodicée (A. D. 62) portait sous un manteau une tunique colorée, bigarrée de diverses couleurs, qui devaient probablement avoir été teintes par l'industrie locale.

WILLIAM DE MALMESBURY (1095-1143) dit en parlant de la fabrication des tapisseries par les dames normandes et anglaises : « La navette n'est pas garnie que de fil pourpre, mais aussi de fils de diverses couleurs ». En 1199, on fabriquait le drap à Nottingham « et à toutes les personnes habitant dans un rayon de dix milles il était interdit de travailler du drap teint hors du bourg ». On utilisait beaucoup alors en Angleterre du drap blanc ou rouge teint en Irlande.

Dans le « Calendar of Patent-Rolls », 1243, Hendi III à Winchester, 22 février, il est qustion de la laine dans les instructions suivantes : « Sauf conduit pour les braves gens qui prennent à Londres ou ailleurs la laine cardée du roi (fil) et la portent à travers le pays pour en tirer profit » et ensuite le 19 mai 1272, à Westminster : « Il est permis à Poncius de Mura, marchand du roi à Londres, d'exporter de la laine ; le prénommé ayant juré sur les Bibles qu'il n'en exporterait ni n'en vendrait, en Flandre, ou nulle part ailleurs

dans une région soumise au pouvoir du Comte de Flandres » ; en 1277, sous Edouard Ier, nous trouvons mention d'un foulonnier nommé « Adam » ; puis plus tard, dans un contrat, d'un « Roger le teinturier », né en 1307.

Il semble bien pourtant que la teinture ait été pratiquée dans cette région bien avant ces dates ; on trouve en effet dans les archives du bourg de King's Lynn un parchemin datant probablement du règne d'Edouard III, qui est une copie d'un document beaucoup plus ancien, le « Composicis de Lemann » (1243), montrant les « costumés de la Tolboth de Lenn », où l'on trouve des comptes et des dettes payables en guède.

En 1268, on trouve un arrangement entre les citoyens de Nornich et les marchands de guède d'Amiens et de Corbie et dans les parchemins des archives de Lynn, il est question de l'importation de 11 caisses de guède d'Amiens.

En 1317, il est établi que « Walter de Cotiller apporta de Jours et d'Elbeuf cinq barils de guède, valant 140 livres ».

Nous trouvons ensuite mention des teinturiers beaucoup plus fréquemment mais, je suis fâché de le dire, ce n'est pas au sujet de leur art ; mais à part quelques exceptions, c'est pour les accuser de vol, meurtre et autres manœuvres criminelles. En 1330, nous rencontrons Waltec le teinturier, d'Oxenford, Geoffoy le teinturier, John le bigarreur ; et dans le nord en 1339 nous trouvons « William le teinturier, fils de Walter, à Prestus ».

En 1343, le 26 mai, est prononcée « grâce à Roger, fils de Walter le teinturier de Ludelow, pour sa mis hors loi dans le comté de Middlesex » et du 1er juillet de la même année « promesse à William le teinturier de Grisbungh de lui payer 11 marcs dus pour deux sacs de la laine ». En 1338, 14 février, on recherche deux aumôniers pour célébrer chaque jour le service divin dans l'église susdite pour le repos des âmes de Philippe le teinturier, Marguerite, sa femme, William le teinturier et Isabelle, sa veuve.

En 1354, en Irlande, un marché parle d'un teinturier, probablement sur cuir du nom de Jean de Drogheda.

Jusqu'ici, il ne m'a pas été possible de trouver quelques autres documents d'où l'on puisse tirer des informations plus exactes en ce qui regarde la pratique de la teinture et son développement graduel au XIIIe siècle ou dans la première moitié du XIVe, mais par les extraits suivants nous allons voir qu'elle était déjà arrivée à un état relativement avancé vers le milieu de ce siècle.

Selon Riley, en 1352-53, sous Edouard III, « le Roi a un impôt à lui garanti de 6 d. pour chaque drap écarlate, 3 d. pour un demi-drap teint ou couleur et 4 d. pour un drap non teinté. On voit clairement que les teinturiers cherchaient à échapper à cet impôt par des règlements du 6 août 1358, où Edouard III s'occupe d'une affaire de draps apportés nature sur la place et alors teints, foulonnés et vendus avant d'avoir reçu son sceau. Il paya des agents, sortes d'inquisiteurs « pour rechercher dans les métiers de Bedford, Buckingham, Cambridge, Kundigton, combien chaque ville possédait de tisseurs, foulonneurs et teinturiers.. et dans quelles mains ont passé ces travaux de teinture... et de contraindre et forcer, par des serments et de fortes amendes, tous ceux tels que teinturiers, foulonneurs, tisseurs à ne laisser sortir aucun drap de la teinturerie sans qu'il ne porte le sceau du roi, imprimé avec le cachet ordinaire. Cette réglementation fut étendue à toutes les régions du royaume. Dans la trente-sixième année du règne d'Edouard III. A. D. 1362, nous trouvons les règlements suivants destinés à réprimer les malfaçons des teinturiers (Letter Book G, fo.. II).

1) Un teinturier teignant les laines avec la guède ne doit teindre des chapeaux, bonnets, filets du lin ou soie,

et 2) Un teinturier ne doit livrer à personne des laines teintes, moyennant rétribution de son travail avant que les laines ainsi teintes ne soient complètement sèches.

On trouve dans les « Articles pour les marchands et travailleurs de cuirs et pour les teinturiers servant ces branches » (46e année du règne d'Edouard III, A. D. 1372, Letter Book G, fol. CCLXVIII) une référence sur la teinture du cuir et l'usage de la guède du Brésil, sous la forme : « on contrefait la peau de biche par de la peau de mouton, râclée sur le dos, teinte aux diverses couleurs, le tout pour tromper le peuple... » et « aucun teinturier sur cuir ne doit faire teindre avec la guède du Brésil, qui lui a été donnée par un marchand de cuir pour teindre ses cuirs lui appartenant en propre, les cuirs de quelque autre personne ». Ces articles sont signés en particulier par Richard Westine, teinturier et Catherine, sa femme.

La garance, la gaude (herbe à jaunir) et la guède sont mentionnées en 1374 par Chaucer dans « Premiers Ages » où il dit « on ne connaît ni garance, ni gaude, ni guède » et dans «End.-Link» 13 nous trouvons aussi de plus une référence à la guède du Brésil et à la cochenille.

Au XIVe siècle, Edouard III fit venir de Flandre et de Hollande un grand nombre de teinturiers.

En 1415, Coventry était déjà renommé pour ses matières de teinture bleue. A cette date les habitants faisaient des pétitions au Parlement contre les artifices des teinturiers de la ville, alléguant les faits suivants : « Il y a entre les teinturiers de la ville un complot et arrangement secret qui fait que neuf des précités n'acceptent pas de teindre une douzaine de draps de couleur commune pour moins de 6 ou 8 sh. alors qu'ils avaient l'habitude les années précédentes de teindre une douzaine des mêmes draps pour 5 ou 6 sh. ; de plus, si quelqu'un de ces draps n'était pas suffisamment teint en passe de couleur, ils ne veulent pas abattre un denier de leur prix ni améliorer leur méthode ; de plus encore ces teinturiers sont dans la ville de grands fabricants de drap ordinaire et utilisent pour sa fabrication toute la fleur de leur guède ; « et le restant, qui s'abîme de

suite est destiné au pauvre peuple ; pour son plus grand dommage, sa tromperie et oppression aussi bien pour celui de la ville que celui de ses environs ».

Selon ANDERSON, l'Angleterre exportait en 1428 « deux pièces d'écarlate, une pièce de sanguine teinte en grains, deux pièces de rouge de Mustrevillers, deux pièces de drap noir de Chypre, une pièce de drap blanc, trois cents pièces de drap d'Essen (drap de laine) et un peu plus de drap de Morrey, teint en grains, soit rouge, vert, jaune, brun et douze yards de satin rouge.

La locution « teindre en grains » a été employée dès les tous premiers temps. Originairement il caractérise la teinture avec l'écarlate en grains ou kermès puis plus tard la teinture avec la cochenille et enfin mais tout à fait après, la teinture sur la fibre elle-même ou plus généralement avec quelque couleur solide. Par exemple PLUTARQUE nous dit que : « ce voile n'était pas blanc mais rouge, teint en grains et de la couleur de l'écarlate ». CHAUGER parle dans «Spure' tales» (503) de teindre des couleurs en grains de même que JOHN WEAVER WILL WILLS (1531, Murray). Dans Fuller, Pisgah IV., VI, 99 (1650, Murray) il est établi que le terme « en grains » est utilisé distinctement comme se rapportant aux couleurs fixes seules, car il nous dit que « ces couleurs n'ayant pas été teintes en grains perdent beaucoup de leur brillant et passent au lavage ». Une preuve corélative de ce fait se trouve dans la *London Gazette* (n° 4540,6) de 1709 « le meilleur drap fin teint en couleurs de Mantoue vaut 6 sh. 9 den. par yard, et avec couleurs en grains le prix est en proportion » et dans l'*English Gazeter* « de 1775 (Murray) il est question de « Stroud, fameux pour le drap fin teint en écarlate ou en tout autre couleur en grains ».

Entre 1429 et 1453 (Edouard et Henri III), nous relevons dans les divers papiers d'Etat les noms suivants de teinturiers : Henri Dyer de Witteney, Co Oxford ; Henri Monndivyle de Wytney, Co Oxford ; Thomas Dyere de Corscombe, Co Sorverset ; William Dyer de Fordyngbrigge, Co Southampton ; Adam Dyer de Chepnyungcampeden et John Deir, alias Henry de Warmernsti, comté de Wilst.

Je ne cite ces noms en plus de ceux déjà cités que dans le but de montrer les différents modes d'appellation des teinturiers et la variation d'orthographe du mot « dyer » (teinturier en anglais ; soit dyer, dier, dière).

Le mot signifiant « teindre » actuellement « dyneig » a dû vite subir une évolution ; autrefois le mot « lit » s'appliquait au fait de teindre ou de colorer (litster en Ecosse ou dans le Nord ».

La guède et la garance sont aussi mentionnées en 1436 (Murray, Pol. Poems, II, 180) : « Les marchandises du Brabant et de Zélande sont composées de garance et guède que les teinturiers emploient ».

La fabrication de chapeaux était le principal commerce de Coventry avant 1636 et avant que la fabrication du drap fin de laine n'y fut introduite et ne fut devenue fameuse par « le bleu inaltérable de Coventry ». Ce bleu était adopté par les puritains en opposition aux écussons écarlates de Charles Ier. Un vieux proverbe dit : « Il est un « bleu fidèle », qui n'est jamais souillé ».

Nous trouvons une compagnie de teinturiers mentionnée comme corporation en 1188 ; mais la première charte de privilège et de constitution fut accordée à l'« honorable compagnie de teinturiers », par Henri IV, le 16 février 1471. Elle fut renouvelée par Henri IV le 2 décembre 1472, dans les mêmes termes et confirmée ensuite par Henri VIII, Edouard VI et Philippe et Marie. Une charte spéciale leur fut encore garantie par Elisabeth le 22 novembre 1559 et pour 4 ans par Jaems Ier, le 30 juin 1666. D'après la charte, personne ne pouvait exercer l'art de la teinture à Londres ou dans un rayon de dix milles autour de cette ville sans appartenir à la compagnie. D'après les lois de la compagnie, approuvées le 31 octobre 1704, la compagnie a toute juridiction sur le màrché, dans la ville et un rayon de 10 milles à l'entour, avec pouvoir d'entrer et perquisitionner dans chaque maison, boutique et magasin et de prendre pour les frais de ces recherches, 1 sh. environ par trimestre. La compagnie a aussi de plus le droit d'imposer certaines pénalités pour combattre l'emploi de matières substituées aux bons produits de teinture. Par l'acte du parlement de 1783 (page II), des pouvoirs spéciaux sont donnés à la compagnie pour prévenir les fraudes et les crises commerciales.

La compagnie est avec le roi et la corporation des marchands de cuirs, la seule personne autorisée à élever des cygnes sur la Tamise. Sir Robert Tyrwmidt, le puîné, de Leighten Broomswould, dans le comté de Humdingten, donna en 1545 à la compagnie des teinturiers, son hôtel particulier sis dans l'« Upper Thames Street » et connu sous le nom de « Thrée Stars » et d'autres propriétés alentour, devenues maintenant entrepôt et débarcadère des teinturiers. Une peinture par Samuel Scott, de ce débarcadère, représentant les teinturiers lavant dans la Tamise leur drap teint, est actuellement au Guild-Hall et une copie faite par John Henry Smée pour la « Dyer's Company » est au siège social de la compagnie, à Duvgate Street. Le siège social, ou hôtel de la compagnie fut d'abord bâti à l'emplacement de ces « entrepôts et débarcadère » à Upper Thames Street » mais il fut détruit par le feu en 1638 et 1681 et reconstruit à College Street, Dirvgate Hill. C'est là que s'élève encore le présent hôtel de la compagnie, rebâti en 1838.

La compagnie possède en plus des maisons de charité ou d'asile, primitivement situées à nhite Cock Alley, Thames Street, transportées à City Rood, puis à Balls-Pund, où elles sont restées. MAITLAND nous en dit que l'une était « réservée à six pauvres veuves, qui recevaient chacune trente shillings par an, « tandis que l'autre contenait 8 pièces destinées à de pauvres femmes âgées, à

qui l'on donnait deux pence par semaine ».

Les armes de la compagnie se composaient d'un chevron d'argent entre 3 bandes de garance cordées or ; sur une guirlande verte, ces mots : « De gloriam Deo ».

Tels sont tous les renseignements que l'auteur ait pu recueillir ; car tous les documents et archives de la compagnie ont été détruits par l'incendie de Londres ou par un incendie suivant en 1681, et il n'y a malheureusement pas actuellement d'histoire imprimée de la compagnie.

Selon Anderson, Henri VII en 1507 donna « Licence à Augustin Chogi, marchand de Sicume en Toscane, d'importer de Flandre... 1300 quintaux d'alun » mais « avec interdiction de vendre le dit alun à un prix supérieur à 1 livre 6 shilling et 8 deniers par quintal. En 1608, sous le règne de la reine Elisabeth, une exploitation d'alun fut installée par Thomas Chabner, à Gasborough en Yorkshire. Jacques Ier s'en assura le monopole et Charles Ier prohiba en 1625 l'importation en Angleterre d'alun étranger.

Dans « Letters et Papers » de la 14e année du règne d'Henri VIII, nous trouvons que les tisserands de la cité de York ont le privilège de teindre et d'ornementer les draps, à l'exclusion de tous autres, à l'intérieur de la ville : c'est-à-dire que les teinturiers extérieurs à la ville ne doivent pas faire le travail de ceux qui habitent la cité même. La cochenille est nettement désignée dans une lettre du 17 janvier 1588 de Huze à Lady Lisle dans laquelle nous lisons que « le drap que James a laissé ici pour être teint en écarlate ne peut être fait et Baptiste, le teinturier, ne veut pas le faire pour 6 shillings le mètre ». Nous pouvons nous faire par là une idée du prix coûteux de la teinture à cette époque.

L'usage de la guède du Brésil, probablement à la place de la cochenille fut condamnée en 1532-1538 par acte d'Henri VIII où la guède est traitée de « subterfuge maléficieux ».

Les spécialités des teinturiers anglais dans ces temps primitifs sont bien mises en évidence dans « Les clarcissements de la langue Francoyse, composé par maître Iean Palsgrave, Anglais natif de Londres, diplômé à Paris » An 1530 après l'Incarnation. Nous détachons de l'original du « British museum » les extraits suivants « le teinturier teignait neuf autres couleurs, mais toutes dans l'écarlate ». Ceci nous ramène à l'emploi de la garance, dont il est question en divers passages : « son violet ne mord pas bien sur le drap, mais est un peu garancé ».

Toutes les matières en usage du temps de Palsgrave sont mentionnées dans son livre : « Alun pour teindre les couleurs avec..... garante en herbe..... mirobolan en fruit..... guède .... » et les draps à teindre « draps de laine..... de lin..... tissus de drap..... Damas..... tricots..... drapon non foulonné..... serge ». On trouva seulement deux références au coton à savoir « coton pour mèches » (je suppose mèches de lampe) et le terme « coton de tapis » pour désigner des nappes de laine ou drap.

Dans les livres contenant les méthodes de teintures antérieures à la moitié du XVIIe siècle, il n'est pas question de la teinture sur coton. Ceci s'explique d'après les documents cités par Barlow. Nous y voyons que le coton fut importé d'Anvers en Angleterre en 1560 et W. Amden (1551-1623) dit en parlant de Manchester : « Cette ville l'emporte sur tout autre ; d'abord par sa vente... mais tout particulièrement ces derniers temps par la renommée de ses étoffes de laine qu'on appelle « cotons de Manchester ».

Dans un pamphlet intitulé « le Trésor du commerce, par Lewis Roberts, publié en 1641 et que j'ai consulté à la « Free Library » de Manchester, il est pour la première fois fait mention de coton tissé en Lancashire, ce dont on trouve confirmation dans l'« Histoire de l'industrie du coton » de Bances. Ce qui circulait avant cette charte sous le nom de coton de Machesner était en réalité une étoffe de laine.

Le « Calender of State Papers, Domestic Strier » nous donne des renseignements authentiques sur la teinture et les teinturiers dans cette région aux seizième et dix-septième siècles. Les extraits suivants ont été pris d'après les copies du « British Museum ».

« Peter Back sollicite de la reine le 7 juin 1567 l'autorisation de poursuivre certaines recherches sur la préparation de la garance comme teinture » et en avril 1571 Caspar Vosbeigh envoie à Burghley une communication concernant l'usage de la guède dans la teinture.

Le 23 juin 1572, les directeurs et la compagnie des teinturiers de Londres envoient à Burleigh « des observations sur la méthode de Monsieur Hasting pour teindre tous les draps manufacturés en Angleterre, avec des remarques sur les curieuses particularités de l'art secret de la teinture ».

Le 29 septembre 1573, furent publiés des « articles de Bill pour garantie de bonne teinture des draps et des laines, et en mars 1576, on énumère les avantages à attendre de Bill pour éviter les couleurs fausses et de contrefaçon et pour introduire dans le royaume une manière de teinture fidèle et parfaite, qui réponde à ses dessins.

L'usage du bois de campêche avait pris au seizième siècle une grande extension. Les bleus qu'il produisait étaient, pourtant, très fugitifs et les noirs sans doute inférieurs aux noirs « de guède ou de garance » alors employés. Ceci donna lieu à un « acte » de la 23e année du règne d'Elisabeth (Chap. IX) interdisant l'usage du bois de campêche pour la teinture des étoffes..... et condamnant à être directement brûlé comme matière de faux et de dommage, tout bois de campêche trouvé ».

Il est intéressant à noter que le commerce de Coventry que nous avons signalé plus haut et avait été florissant de longtemps, dépérissait par suite de l'introduction d'articles étrangers.

Shakespeare dans ses « Plaintes ordinaires de divers habitants de notre comté aux temps ac-

tuels », en 1581, dit : « J'ai entendu dire que le principal commerce de Coventry était autrefois celui de la fabrication de fils bleus et cela suffisait à faire la ville riche ; maintenant nos fils et nos étoffes viennent d'au-delà des mers ; le commerce de la ville est décadent et la cité pareillement.

Selon ANDERSON, RAYLEIGH rend compte en 1603 à Jacques Ier « que environ 80.000 étoffes sont exportées annuellement d'Angleterre, sans y être foulonnées ni teintes » et il conseille d'imposer l'obligation de teindre ces étoffes à domicile. Nous trouvons ailleurs que « les Anglais sont peu avancés dans l'art de teindre et préparer leurs étoffes de laine et les envoient habituellement brutes en Hollande, où elles sont convenablement traitées ».

L'Aldermann Colkayne étudiera un projet pour soutenir les teinturiers puis pour donner au roi le monopole de teindre les étoffes. Sur son avis, le roi interdit d'exporter au dela des mers toute étoffe à l'état brut ; devançant un même temps la charte des « Marchands acheteurs » qui leur donnait pouvoir de le faire ».

« Par un juste ressentiment, les Hollandais et cités allemandes interdirent l'importation de tout drap teint en Angleterre ». L'application de l'acte n'eut absolument aucun succès car les draps obtenus en Angleterre furent bien inférieurs à ceux teints en Hollande » et comme de plus, les tisseurs y étaient très énergiquement opposés, ce bill fut annulé en 1615, le Lord Chancelier BAEM disant « comme nous devons songer à soutenir notre fabrication de drap par la vente de draps bruts, du moins jusqu'à ce que nous soyons capables de les teindre et les apprêter ; les Hollandais peuvent en profiter pour leurs fabriques de teinture et d'apprêt, du moins jusqu'à ce qu'ils soient capables d'en fabriquer.

Selon BISCHOFF, les premiers règlements et conseils pour teinturiers furent mis sur pied à Venise en 1429 sous le nom de « Mariegola dell-arte tintore ». Il est cependant douteux qu'ils aient été imprimés, et on ne peut en trouver de copie au « British Museum ». Mais il est établi qu'une édition en apparaît en 1510.

GIOANENTURA ROSETTE, directeur de l'arsenal de Venise trouva ce traité de teinture fort incomplet. Dans le but d'acquérir une connaissance plus étendue en cet art, il accomplit un voyage en Italie et dans d'autres contrées, qui se termina par la publication en 1640 de ses expériences sous le titre : « Plictho de Larte de tentori chen isigna tenger panitelle banbasi et sedi si per larthe magiore come per la comune » et à la fin du livre nous trouvons : ce composé par GIOANENTURA ROSETTE, previsionnaire à l'arsenal de l'illustrissime sénat vénitien. MDXL ».

PLICTHO était un pseudonyme et le titre traduit correspond : « De l'art de Plictho en teinture, ce qui apprend à teindre le fil de lin, coton ou soie, en couleur fixe aussi bien qu'en couleur fallacieuse et commune. Le livre contient deux estampes représentant l'une un teinturier sur fil, l'autre sur étoffes (fig. 2 et 3) qui sont intéressantes car elles sont le plus anciennes imprimées relatifs à la teinture que l'auteur ait été « capable de trouver ». Elles ont été photographiées d'après les originaux du British Museum.

A côté de la fig. 2, est décrit le mode de teinture en écarlate d'un drap de laine par le mélange cochenille, alun et guède du Brésil, selon les principes du « grand art » et dans la fig. 3, nous trouvons des instructions générales pour le nettoyage et la teinture du fil de soie, selon les procédés en pratique chez les grands maîtres de Florence et autres villes d'Italie.

ROSETTI ne fait pas mention de l'indigo dans son livre et nous devons donc supposer qu'il n'était pas alors usité en teinture en Italie. Une autre édition du travail de ROSETTI fut publiée en 1611.

Le premier livre imprimé en langue anglaise qui ait la teinture comme sujet n'est pas mentionné par BISCHOFF et a comme titre : « Un livre profitable faisant connaître les procédés employés par les teinturiers, comment enlever les taches sur les étoffes de soie, de velours, de lin et de laine. Comment colorer les dites étoffes en diverses couleurs ; comment apprêter le cuir et colorer les peaux. Ecrit en anglais et hollandais par L.-M. Imprimé à Londres par Thomas Purfoote et William Ponnkenbie 1583 ». Le nom de l'auteur est donné en British Museum comme L (ériarol) M. (aseall).

Les méthodes de teintures décrites dans ce livre sont intéressantes au plus haut point et il ne semble qu'il ne sera pas hors de propos d'en citer une ou deux, que j'ai copiées dans l'original.

« Teinture sur laine. — Vous mettez ensemble 4 livres d'écheveaux de laine, dix onces d'alun et ajouter y compris de l'eau de son autant qu'il vous semblera bon ; sortez alors votre laine et jetez l'eau contenue hors de la marmite, dans laquelle vous versez alors un mélange de 3 parties d'eau de son et une d'eau pure et claire. Chauffez alors un peu sur le feu et ajoutez deux litres d'herbes vertes ; laissez encore chauffer un peu. Reprenez alors votre laine, remettez-là dans la chaudière et remuez-là bien avec un bâton pendant trois heures. Mais ne la laissez pas bouillir ainsi, et sortez-là pour la passer dans une bouilloire ; ajoutez la contenance d'un demi-verre de chaux vive avec beaucoup de cendres communes ; remettez votre laine dans le mélange et remuez-la avec un bâton le temps de cinq ou six paternoster ; sortez-là et vous devez avoir une belle couleur.

Dans la plupart des passages, il est question de la guède. Le vert de gris est donné pour teindre en jaune et parmi les autres matières de teinture, nous trouvons « le carthame » ou « safran bâtard » pour teindre en rouge le fil ou le lin. Il décrit de manière très claire l'extraction de la matière colorante jaune ou safran ; en le plaçant dans une cuve et le traitant par lavages méthodiques. Il parle aussi de la « guède du Brésil » des noix de galle et « aussi pour la teinture en rouge de la soie de la substance dite « calde » en

hollandais, qui sans doute est la garance.

Pour faire une bonne teinture noire, il emploie les noix de galle, la couperose : « farine de seigle et moitié autant de cambouis, et autant d'écorce de sureau, avec une quantité ad libitum de vieux fer et d'écailles de fer, telles qu'il en vient sous le marteau (battitures) ».

Dans beaucoup de cas, il est difficile de retrouver les ingrédients dont il est question car il ne traduit pas en anglais les termes de vieux hollandais, qu'il emploie tels quels.

(*A suivre*). H. P.

VII *a*). — **PAREMENTS ROUGES** dans l'armée (*Der deutsche Wollengerverbe* 1913, **45**, page 1003. *Chem. Ztg.* **26**, page 122).

On employait jusqu'à présent les cochenilles pour teindre les galons rouges employés pour les uniformes de l'armée allemande. L'administration militaire a décidé de les teindre dorénavant en *écarlate hélindone solide* ou *thioindigo écarlate*.

G. R.

VII *a*). — **ECHANTILLONS.** (Etablissement d'une souche de comparaison de différentes nuances au moyen de feutres servant d'—). (*Œsterreichs Wollen-und Leinen Industrie* 16, 11, 1914, pages 44 et 45, par H. B.).

Il est utile pour un filateur d'avoir une souche de comparaison. Au lieu d'y faire figurer des échantillons de filés, il se servira avec avantage de petits feutres qu'il fabriquera lui-même.

Il prendra à cet effet une cinquantaine de mètres du fil à échantillonner qu'il couvrira et séparera en petites fibres de quatre à cinq centimètres. On peigne ces fibres entre deux cardes dont l'une est fixe. L'ouate ainsi obtenue est enlevée de la carde et savonnée légèrement entre les deux mains jusqu'à ce que l'on obtienne un feutre. Celui-ci servira de type de comparaison pour la teinture, c'est-à-dire qu'on le collera dans le cahier d'échantillons avec un numéro d'ordre, le numéro du fil et le nom du fournisseur. G. R.

VII *a*). — **TEINTURE.** (Essais de —, par **A. W. DAVISON** (*Journ. of. Physicaf chem.* **17**, pages 737 à 754, décembre 1913. *Coruell. Univ.* — *Chem. centralblatf* 1914, **10**, pages 1033 et 1034).

L'augmentation de l'affinité des colorants acides pour la laine en bains acides en comparaison de l'affinité des mêmes colorants en bains alcalins ou neutres est surtout sensible dans le cas du vert solide et de la safranine ; d'autres colorants tels que le vert solide, le bleu solide, le violet acide, l'orange crocéine, le jaune cristallisé, la chrysoidine, la safranine et le bleu méthylène montrent une différence très sensible teints en bains acides en comparaison de la teinture en bains alcalins. Le violet acide, l'orange crocéine et le vert émeraude réagissent de même sur coton. Le sulfate de soude améliore la teinture des colorants basiques et rend plus mauvaise la teinture des colorants acides sur laine dans le cas du vert solide, du bleu solide, de l'orange crocéine, du bleu victoria, de la chrysoidine et de la safranine ; sur coton dans le cas de la benzopurpurine. La concentration du sulfate de soude joue un rôle dans le cas du bleu brillant et de la safranine sur laine ; et sur coton dans le cas de la safranine.

L'oxyde d'alumine n'absorbe pour ainsi dire pas le vert solide, le vert acide, l'orange crocéine, le vert émeraude, la théoflavine, la chrysoidine, et la safranine presque pas le bleu solide et le bleu victoria. Ceci dans le cas où l'oxyde d'alumine à été obtenu par précipitation du sulfate d'alumine. Si l'on précipite l'acétate d'alumine, l'oxyde d'alumine ainsi obtenu absorbe en quantités considérables le vert solide, le vert acide et l'orange crocéine, mais pas du tout le vert émeraude. L'absorption des colorants acides est diminuée par le sulfate de soude. Si la précipitation a été faite en présence d'acétate de calcium, l'absorption de l'orange crocéine et du vert solide est plus forte, celle du vert acide moins forte. Les laques sont précipitées plus rapidement si la solution contient du calcium.

Sur coton savonné le vert émeraude, le bleu victoria, la théoflavine et la safranine sont plus résistants au lavage. G. R.

VII *b*). **TEINTURES SOLIDES** (Procédé pour obtenir des —) (*Zeitschrift für die Ges. Textil Industrie* 1914, **5**, page 91).

Les amines du Carbazol et de ses substitués servent à développer les couleurs diazotées. On obtient ainsi des couleurs particulièrement solides. La Tri et Tetra Amine du Carbazol est particulièrement indiquée (préparation *Ber.* **22**, page 177 ; **34**, page 1679 ; **42**, page 3797 à 3800, brevets allemands 46.438 et 56.165). Les Carbazols alcylés agissent de même.

Exemples : Un échantillon est teint en 4 % Primuline diazoté et développé ensuite dans un bain contenant ½ à 1 % de chlorhydrate de la tetra amine du carbazol. On ajoute un peu de sel de soude ou d'acétate de soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique. On obtient des nuances brun foncé d'une solidité extraordinaire. Si l'on emploie la tetra-amine du Carbazol éthylé, on obtient un brun violacé ; la mono-amine et la diamine du Carbazol donneront des teintes tirant plus sur l'olive, les mono-amine et les diamine des carbazols éthylés des teintes olives tirant sur le jaune. Si l'on teint avec 3 % de Diaminogène extra, si l'on diazote et si l'on copule avec la tetra-amine du Carbazol à 40° à 50°, on obtient un très beau noir très solide. De même avec les substitués. Le violet oxyldiamine B.F. diazoté et développé avec le chlorhydrate de l'amine du Carbazol (½ à 1% du bain) donne un beau violet. L'écarlate azo-diamine 4B diazoté et développé avec le chlorhydrate de la tetra-amine du Carbazol éthylé donne un très beau brique. Le jaune diazo-solide G diazoté et développé avec le chlorhydrate de la tetra-amine du Carbazol donne un brun. G. R.

VII *c*. — **TEINTURE** (Disposition pour la —) de la marchandise textile avec circulation du bain (B. A. 264.383 de **VORWERK ET Cie**, de Barmen.

D'habitude les pompes servant à produire la cir-

culation du bain sont trop compliquées ; d'autre part le bain circule en trop petite quantité et forme des lanaux dans le tissu qui se teint irrégulièrement.

Pour remédier à cela, on place la marchandise dans un réservoir sur une planche percée de soupapes d'admission et de retenue. Cette planche monte et descend dans le réservoir et le bain traverse régulièrement et complètement le tissus dans les deux sens. Si l'on a deux réservoirs, on les place côte à côte et par un système de leviers une des planches monte tandis que l'autre descend, d'où économie de force et meilleure circulation du bain.

G. R.

VIII. — IMPRESSION

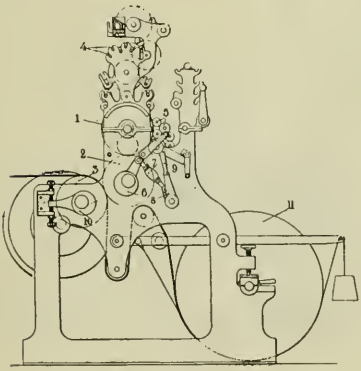
c). Machines et appareils

VIII *c*). — **Impression sans solution de continuité**, par la **SOCIÉTÉ DES ÉTABLISSEMENTS J. VOIRIN** (B. F. 462.168).

Cette machine est du type *Roto-Calco*, c'est-à-dire imprimant par report sur cylindre en caoutchouc et destinés à appliquer sur papier ou tissus en bobines, des impressions ne présentant aucune solution de continuité. Elle peut être employée comme machine à imprimer les papiers peints, papiers d'emballage, étoffes, journaux, etc., en résumé toutes impressions, dans lesquelles le sujet se reproduit à des distances régulières, sous-multiples de la circonférence des cylindres.

Dans les machines « Roto-Calco » ordinaires, on ne peut utiliser qu'une partie de la circonférence des cylindres, par suite de la nécessité qu'il y a d'employer des organes pour tendre la plaque ou pour saisir la feuille, de sorte que lorsque des machines impriment sur papier en bobine, il existe un certain intervalle entre chaque impression.

La particularité de la machine faisant l'objet de l'invention eu égard aux machines « Roto-Calco » ordinaires, consiste en ce que toute la périphérie des cylindres est utilisée pour réaliser l'impression lithographique et sans solution de continuité des papiers peints, tissus ou autres bandes pouvant être enroulées en bobines et qui peuvent être à volonté rebobinées, coupées ou employées suivant les applications.



Machine à imprimer

Cette machine se compose de trois cylindres 1, 2 et 3. Le cylindre 1 est facilement démontable, il porte à sa périphérie la planche de dessin à imprimer, laquelle planche peut être constituée par une mince couche de zinc obtenue électrolytiquement. Ce cylindre 1 mis en place et portant le dessin est soumis aux dispositifs d'encrage 4 et de mouillage 5. Le cylindre 2 est également facilement démontable et est recouvert d'une mince couche de caoutchouc souple recevant l'impression du cylindre 1.

Les tourillons du cylindre sont montés dans des coussinets excentrés 6 permettant de régler la pression dudit cylindre 2, un levier 8, muni d'une poignée de manœuvre 9, et qui indépendamment du réglage de la pression des cylindres 1 et 2 permet d'actionner à volonté et à la main des dits coussinets 6 pour supprimer le contact du cylindre 2 avec les deux autres quand, par exemple, l'ouvrier désire passer du papier sans l'imprimer .

Le cylindre 3 est lisse, de préférence en acier et ne sert que de cylindre de foulage pour presser le papier qui passe entre lui et le cylindre 2. Les tourillons de ce cylindre 3 sont également montés dans des coussinets excentrés 10 permettant de régler la pression du cylindre 3 contre celui 1.

Le papier provenant de la bobine passe entre les deux cylindres 2 et 3, reçoit l'impression du cylindre de report 2 et sort tout imprimé pour s'en aller suivant les nécessités, soit sur un séchoir, soit sur un tambour bobineur, soit pour être coupé au format voulu, ou tout autre dispositif. En sortant d'entre les cylindres 2 et 3 le papier est imprimé lithographiquement d'un dessin ne présentant aucune solution de continuité et à l'aide d'une planche obtenue électrolytiquement, ce qui, jusqu'à ce jour n'avait pu être réalisé qu'avec des cylindres gravés d'un prix fort élevé.

IX. — APPRETS

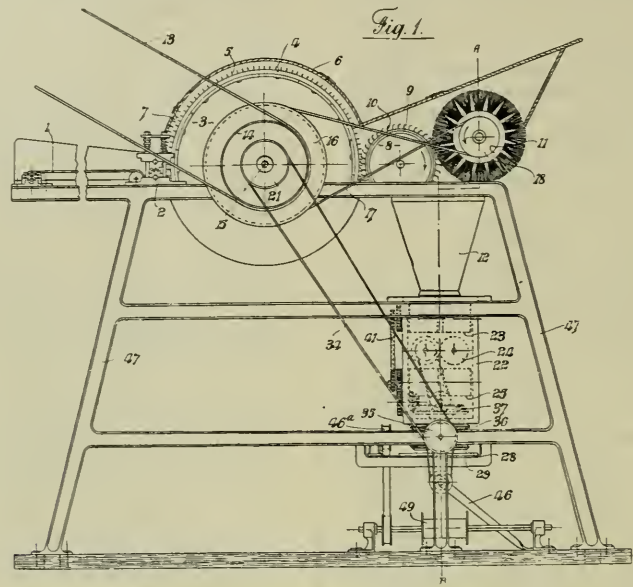
c). Machines et appareils

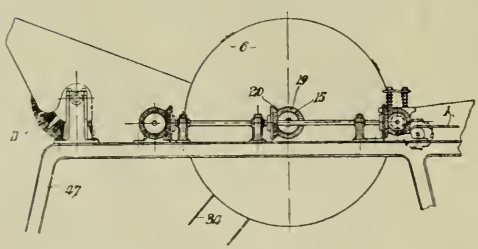
IX. — **LAINE. Machine à friser et onduler les libres de — ou autre matière**, par M. **R. SUMNER** (B. F. 463.594).

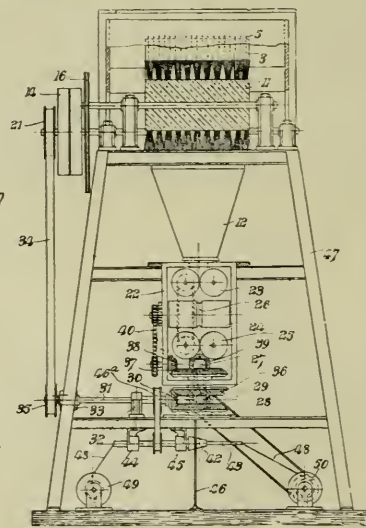
L'appareil fonctionne de la manière suivante :

Quand la matière à traiter a traversé la cardeuse 3, et que le feutre détaché de la surface de la cardeuse et envoyé dnas la trémie 12, comme on l'a indiqué plus haut, a été amené à la première paire de cylindres 23, il est transformé par des cylindres et lors de son passage dans la gorge de ces cylindres en une mèche brute, dont la forme devient de plus en plus précise au fur et à mesure qu'elle traverse les paires de cylindres suivants. La mèche est finalement tordue à l'état de toron quand elle passe de la dernière paire de cylindres dans le tube de toronnage 27. La torsion est obtenue par suite de ce fait que la boîte 22 tourne dans un sens, tandis que le tube 27 tourne en sens inverse. Le toron ainsi tordu et sortant du tube 27 arrive au cône 42 sur lequel il s'enroule à l'état de torsade, par suite de la rotation de ce cône. Quand le cône est plein, les spires sont continuellement repoussées au-delà de la pointe du cône par le bras déflecteur 46 qui exerce sur le toron une pression continue. Les spires qui sortent du cône 42 passent sur la douille 43 et de là sur un cordon 48 qui est enroulé sur un dévidoir 49, et traversent cette douille. Le cordon 48 vient aboutir à une bobine 50, sur laquelle il s'enroule avec les torsades qui sortent de la douille 43 avec le cordon. La bobine 50 est commandée d'une manière appropriée, par exemple par la roue d'angle 30, comme

il est représenté à la fig. 2. La rotation de la bobine 50 peut être commandée par des cônes ou poulies coniques, de manière à ce que la vitesse de rotation soit régularisée au fur et à mesure de l'augmentation du diamètre des spires sur la bobine. Quand la bobine est pleine, on arrête la machine, on coupe le cordon 48 et on attache son extrémité sur la bobine, qu'on enlève alors pour la remplacer par une bobine vide, après quoi, on recommence les opérations précédentes. Les cylindres 23, 24 et 25 peuvent être enlevés de la machine et remplacés par d'autres, dont les gorges sont d'une profondeur différente, de manière de permettre à la machine de fabriquer des mèches d'épaisseur différente. Pour faciliter la surveillance de l'alimentation de la machine pour une épaisseur de mèche donnée, on a marqué sur la courroie transporteuse 1 des gra-







Machine à friser et onduler les cheveux ou les fibres de laine

Fig. 1. Elévation latérale. — Fig. 2 Coupe A. B.

duations qui indiquent à l'opérateur quand une quantité donnée de matière a parcouru une distance donnée sur la courroie.

Pour assurer la permanence de forme à la torsade ainsi produite au moyen des fibres tordues, on plonge dans l'eau la bobine et les torsades qu'elle porte, et on les chauffe dans un four à une température appropriée, jusqu'à ce que toute l'humidité ait été enlevée, après quoi, la fibre a acquis une élasticité qu'on n'a pu jusqu'ici obtenir par aucun autre moyen.

X. — DIVERS

X. — **TISSUS. (Détérioration des — en magasins)**, par **P. HEERMANN.** (*Leipzigu Maneihchuft. Text. Industrie* 1913, **28**, *pages* 204, 237, 268, *Chem. Ztz* **26**, page 121).

Il arrive souvent que les tissus qui sont longtemps emmagasinés se détruisent, soit qu'il jaunissent, soit qu'ils perdent leur toucher et leur brillant etc. L'influence de l'éclairage est très grande, les conditions de chauffage également. L'auteur propose de changer les pièces de tissus de place et de les conserver alternativement dans des magasins à chauffage sec et dans d'autres plus froids et plus humides. G. R.

X. — **MATIERES COLORANTES NATURELLES. (Rapport de M. E. BROWNBILL et Cie sur le commerce des — en Angleterre).** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **30**, p. 60, 1914).

Campêche. — L'arrivée du bois de campêche par bateau à voiles fut difficile l'année précédente, même à un taux élevé du fret. Malgré cela l'importation et la consommation ont pu être maintenues. Les importations de la Jamaïque ont considérablement augmenté, alors que celles de St-Domingue et de Laguna ont diminué. La proportion d'hématine cristallisée qui est fabriquée à l'étranger continue de s'accroître. Les prix actuels sont les suivants : racines de la Jamaïque 4 l. 51 à 4 l. 12 s. 6 d. Haïti et St-Domingue, 4 l. 15 s. à 5 l. 51. Laguna, 5 à 7 l. ; Campeachy, Champtoon, environ 6 l. 5 s. Houduras, 6 l. 10 s. Ycatan, 6 à 7 l.

L'importation totale en Angleterre est la suivante :

	1913	1912	1911	1910	1909	
Jamaïque	5.321	1.993	1.776	106	50	tonnes
St-Domingue	840	1.635	5.941	5.366	500	»
Houduras	2.062	2.413	1.511	1.608	5.170	»
Laguna	—	1.354	783	1.039	711	»
Yucatan, Cuba, etc.	1.142	1.331	1.696	1.627	1.168	»
Total	9.365	8.726	11.707	9.746	746	»
Stock total fin déc.	650	322	2.456	370	288	»
Consommation	9.307	10.860	9.621	9.664	12.565	»

Fustic. — Les troubles de l'Amérique centrale ont rendu l'approvisionnement difficile. Les importations ont cependant augmenté et ont été complètement absorbées par les consommateurs. Les prix sont : Colon, Carthagène, Maracaibo et Savanilla, 4 l. Saint-Domingue et Jamaïque, 4 l. 7 s. 6 d. à 4 l. 17 s. 6 d. ; Costa Rica, Vera Cruz et Cuba, 4 l. 17 s. 6 d. à 5 l. 7 s. 6 d.

	1913	1912	1911	1910	1909	
Importation totale ..	740	364	2072	3457	2094	tonnes
Stock fin décembre..	0	65	100	140	0	»
Consommation	805	399	2112	3317	2224	»

Lima. — Ce bois est assez demandé ; mais les ressources sont insuffisantes pour les demandes.

	1913	1912	1911	1910	1909	
Importations	200	260	281	120	150	tonnes
Stocks en Décembre.	120	50	55	0	20	»
Consommation	130	265	226	140	190	»

Extrait de quebracho. — Assez demandé ; augmente de prix. L'importation totale à Liverpool, en 1913, était de 160.000 sacs, contre 116.000 sacs en 1912 et 110.000 secs en 1911.

Divi-divi. — Demandé par assez petites quantités. Vaut de 8 à 11 t. la tonne.

	1913	1912	1911	1910	1909	
Importation	688	370	250	180	110	tonnes
Stock	45	11	50	4	80	»
Consommation	654	409	245	186	170	»

Myrabolams. — Assez demandé ; l'attention des acheteurs est retenue par les prix réduits actuellement en cours. On donne les prix suivants de janvier à mars 1914, par c.w.t. : V2, 4 s. 3 d. à 4 s. 4,5 d. ; R2, 4 s. 4,5 d. à 4 s. 6 d. ; B2, 4 s. 7.5 d. à 4 s. 9 d. ;J2, 4 s. 10,5 d à 5 s. ; V1, 5 s. 6 d. ; R1, 5 s. 7,5 d ; J1, 5 s. 9 d ;B1, 6 s. 6 d ; J1, 6 s. ;R1, 5 s. 10,5 d ; broyé, 8 s. 9 d à 9 s. 3 d.

Noix de Bombay et Calcutta

	1913	1912	1911	1910	1909	
Importations à Hull	79.701	63.422	54.183	75.064	39.804	»
Consommation	160.742	213.383	159.284	169.942	190.937	»
Stock	3.900	3.200	4.838	3.800	0	»
Importations à Liverpool	161.442	211.745	160.322	173.742	183.937	sacs
Stock à Liverpool	300	913	400	343		»
Consommation	6.383	9.930	12.960	10.000		»

Cachou. — Les prix du cachou de Burmah se sont maintenus à un cours élevé. La quantité chargée en 1913 fut seulement la moitié de la quantité chargée l'année précédente. Les prix de la nouvelle récolte sont élevés, spécialement pour les tablettes. La cachou de Borneo continue d'arriver en quantité ; il jouit d'une faveur croissante auprès des acheteurs. Les fabricants livrent maintenant sur le marché un article de très bonne qualité. La qualité Burmah vaut : en tablettes, 40 s. ; en blocs, 32 s. à 35 s. ; en plaques, 24 s.

Chargements de Rangoon au 31 Décembre

1913	1912	1911	1910	
82.000	49.000	125.000	72.000	boîtes

	1912	1911	1910	1909	
Importations à Liverpool	5.770	10.443	13.017	10.217	boîtes

Valonia. — Ce tannin fait l'objet de peu de demandes à des prix assez bas.

	1913	1912	1911	1910	1909
Importations	3.438	3.920	3.310	3.461	4.910
Consommation	3.392	3.910	3.493	3.484	4.845
Stock	56	10	0	223	246

Algorabilla. — Les acheteurs s'informent des offres relatives à la récolte nouvelle. Le Tara est très demandé ; il vaut actuellement 10 l. par tonne en bonne qualité. Les importations ont été de 6.259 sacs en 1913. Le stock de 1913 est de 2000 sacs.

ECONOMIE SOCIALE

Syndicat général des industries françaises de la Teinture, de l'Apprêt et du Blanchiment

L'Assenblée Générale du *Syndicat Général des Industries Française de la Teinture, des Apprêts et du Blanchiment* vient d'avoir lieu sous la présidence de M. G. Drin. Toutes les régions de France s'y trouvaient représentées.

D'importantes questions ont été traitées au cours de cette réunion : *Application de certaines prescriptions sur l'hygiène et la sécurité des ateliers, la règlementation du travail, le régime des eaux, l'apprentissage, l'application du droit de timbre.*

Le syndicat général a émis, sur la proposition de M. Dupetit, un vœu tendant à ce que, à l'exemple de ce qui se passe en Angleterre et en Allemagne, le jeune ouvrier soit considéré comme adulte à 16 ans.

Il a ensuite examiné l'avant-projet de la convention relative à la durée du travail des femmes et des enfants préparé par une conférence technique de législation ouvrière, qui s'est réunie à Berne le 25 septembre dernier. Cet avant-projet sera soumis à une conférence diplomatique convoquée à Berne également, en septembre 1914.

A ce sujet, la lettre suivante a été adressée par MB. G. Drin, Président du Syndicat Général, à M. le Ministre du Travail :

Paris, le 15 *Avril* 1914.

A Monsieur le Ministre du Travail et de la Prévoyance Sociale. PARIS

Monsieur le Ministre,

Voulez-vous nous permettre de vous présenter, au nom du Syndicat Général des Industries Françaises de la Teinture, de l'Apprêt et du Blanchiment, les remarques que nous suggère l'examen de l'avant-propos de convention internationale sur la durée du travail des femmes et des jeunes ouvriers, préparés par la Confédération technique de Législation ouvrière réunie à Berne en septembre 1913.

Le § 3 de l'article 4 prévoit qu'en aucun cas les dérogations à la durée du travail ne pourront s'appliquer aux jeunes ouvriers de moins de 16 ans.

Or, Monsieur le Ministre, toute dérogation qui ne s'étendrait pas aux jeunes ouvriers serait dans bien des cas, inutilisable et rendrait l'apprentissage, déjà si difficile dans nos entreprises, complètement impratiquable.

Vous savez d'autre part, que, de toutes les spécialités industrielles, il n'en est pas qui présentent plus nettement que les nôtres le caractère saisonnier.

C'est en effet au dernier moment, quand la mode se dessine, que le fabricant nous fait parvenir ses pièces en nous pressant pour lui rendre au plus tôt les articles qui nous ont été confiés. La mode s'orientant plus que jamais vers les tissus fantaisie, nos industries tinctoriales, de l'apprêt, du blanchiment, ont particulièrement besoin de dérogations et de souplesse au point de vue de l'organisation du travail.

Aussi devons-nous appeler votre attention, en même temps que sur la nécessité du maintien des dérogations pour tout le personnel sans exception, sur une autre disposition de l'article 5, celle du § 4. Ce paragraphe dispose que le délai de mise en vigueur de la convention sera porté de deux ans à sept ans pour la fabrication du sucre brut de betterave, la broderie à la navette, la filature et le tissage des matières textiles

Nous demandons, Monsieur le Ministre, que la teinture, l'apprêt et le blanchiment, opérations constituant le dernier cycle de fabrication des tissus, soient compris, aussi bien, que la filature et le tissage, parmi les spécialités appelées à bénéficier de la convention qui pourrait être adoptée par la prochaine conférence diplomatique de Berne.

Nous vous prions de bien vouloir agréer, Monsieur le Ministre, l'assurance de notre plus haute considération.

Le Président :
Signé : G. Drin.

ASSOCIATION GENERALE DES CHIMISTES DE L'INDUSTRIE TEXTILE

Cette association tiendra *son congrès annuel* le 25 mai prochain, à Paris, Conservatoire des Arts et Métiers, amphithéâtre B.

La séance s'ouvrira à 9 h. 10. A l'ordre du jour figurent les communications suivantes :

A 9 h. 20 (matin). M. Maurice Saget. — Sur l'oxycellulose du lin.

A 9 h. 45, M. A. Villain. — Historique de la photographie en couleur sur tissus.

A 10 h. 15, M. Eugène Wild, professeur à l'école de Chimie de Mulhouse. — Etude des hydrosulfites et sulfoxylates aux points de vue chimique et analytique.

A 11 heures. M. F. Calligé. — Sur l'équilibre de pression dans les conduites de vapeur.

A 11 h. 15, M. Ed. Justin-Mueller. — La Turgométrie.

A 11 h. 30, M. A. Juteau. — A) Enlevage sur indigo à l'hydrosulfite de zinc, sans vaporisage.

B) Enlevages multicolores sur indigo avec association de diazos et colorants de cuve.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre

Lille. — Imp. G. Sautai

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 210. — Tome XVIII — Ier Juin 1914

ACTION DES MATIERES COLORANTES ORGANIQUES ARTIFICIELLES SUR L'HYDROLYSE DIASTASIQUE DES ALBUMINOIDES

par MM. HORACIO DAMIANOVICH et LUIS GUGLIALMELLI

II. — Influence de la concentration des solutions de colorants acides et basiques sur la protolyse de l'albumine par la pepsine dans un milieu acide.

Ce travail résume les dernières recherches expérimentales que nous avons faites, dans cette voie, et dont nous avons donné les premiers résultats dans un précédent mémoire publié dans cette Revue (1) mais sans faire ressortir alors l'influence de la concentration. C'est cette influence que nous nous proposons d'examiner tout d'abord.

Dans ces recherches, nous nous sommes servi du procédé classique du Dr METTE, modifié dont nous avons donné la description dans le mémoire précité.

Les expériences faites se rapportant à l'influence de la concentration des matières colorantes sur le même processus. On peut les considérer comme complétant les précédentes.

(1) *Revue Générale des Matières Colorantes*, N° 173, t. xv, p. 131, Année 1911.

Influence des matières colorantes sur la digestion gastrique in vitro de l'albumine

A. — Colorants acides

Gr.	%	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	Observations
Matières colorantes	Ens. type	I. Cylindre d'albumine digéré, en millimètres II. Action accélératrice (+), retardatrice (—) %											
Acide picrique	5.1	4.7 — 7.84	4.5 11.76	4.3 15.68	4.0 +21.54	2.9 43.13	1.6 68.62	0.5 90.19	0 100	0 100	0 100	0 100	24 heures à 38° F.T.
Chromotrope 2 R	5.5	—	5.5 0	5.6 + 1.81	4.7 —14.54	4.2 23.63	3.1 43.63	1.8 —67.27	0.9 83.63	0 100	0 100	0 100	20 h. à 38° Teint
Bleu ○ de nuit	4.1	—	—	3.9 — 4.87	—	3.2 21.96	—	2.1 48.77	0.9 —78.07	0 100	0 100	0 100	id id.
Tropéoline 000 I	5.0	4.9 1.81	4.7 6.0	—	4.3 —14.0	3.1 38.0	2.3 —54.0	1.4 72.0	0.8 —84.0	0 100	0 100	0 100	22 h. à 40° F.T liq. limp.
Vert Guinée	5.5	—	5.4 1.9	5.1 7.27	—	4.7 —14.54	4.3 —21.81	3.7 32.72	2.8 49.09	0 100	0 100	0 100	19 h. à 40° F.T.
Jaune Naphtol S.	4.8	— —	4.5 2.08		4.6 4.16	4.3 10.41	3.7 22.92	2.6 45.83	1.3 73.33	0.2 —95.83	0 100	0 100	24 h. à 38° liq. limp. F.T
Nouvelle coccine	5.5	5.4 1.81	5.1 7.27	—	4.3 21.81	3.3 40.0		1.9 65.45	1.0 —81.81	0.2 96.36	0 100	0 100	24 h. à 40° F.T.
Indigotine sulfate	5.2	5.2 0		5.1 — 1.92	5.1 — 1.92	4.7 — 9.61	—	3.6 30.77	1.7 67.3	0.3 94.23	0 100	0 100	20 h. à 40° F.T.

○ Colorant basique.

Gr		0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	Observations
Matières colorantes	Ens. type	I Cylindre d'albumine digéré, en millimètres II Action accélératrice +, retardatrice −											
Chrysoïne	4.8	— —	4.6 − 4.08	— —	4.6 4.08	— —	3.6 25.0	2.4 50.0	1.3 72.91	0.9 81.25	0.3 93.75	0 100	24 h. à 38° F. T. liq. limp.
Bleu A patente	4.8	— —	4.8 0	4.6 − 4.08	4.6 − 4.08	4.3 − 8.31	4.0 − 14.8	3.5 − 25.33	2.2 53.2	0.3 − 93.6	0 100	0 100	22 h. à 38° liq vert et T.
Rouge Alizarine	5.0	— —	— —	5.6 0	—	4.4 21.49	3.9 30.35	—	1.3 74.78	0.3 94.64	0 100	0 100	24 h. à 40° liq rouge F.T
Azofuchsine	5.2	— —	5.3 + 1.92	— —	5.3 + 1.92	4.9 5.76	4.6 11.53	4.0 23.07	2.7 51.92	—	0.2 96.15	0 100	23 h. à 40° F T
Orange Croceine	5.6	5.7 − 1.79	—	5.4 3.58	— —	4.3 −24.21	— —	3.4 −39.27	2.9 62.5	0.6 − 89.28	— —	0 100	24 h. à 40° liq. turbio T.
Tropeoline 000 II	4.8	— —	4.8 0	—	4.9 + 2.08	—	— —	3.7 −22.0	2.9 39.58	—	0.5 81.25	0 100	18 h. à 40° F T
Jaune metanile	5.4	5.4 0	5.4 0	— —	— —	4.5 −16.66	4.1 24.0	2.8 −51.85	1.3 75.92	— —		0 100	23 h. à 38° rouge liq. F.T.
Ponceau 2 R	5.3	—		— —	— —	—	—	— —	2.7 50.94	1.4 73.58	—	0 100	23 h. à 38° avec liq. ppe.
Jaune solide	5.6	— —	—	5.3 5.35	5.5 − 1.79	5.0 10.71	4.1 −26.78	— —	3.4 39.27	2.1 −62.5	0.6 − 89.28	0 100	24 h. à 40° liq rouge T.
Erythrosine	5.2	— —		— —	—	5.2 0	— —	4.4 −15.38	2.9 −44.23	1.2 −76.92	0.3 94.23	0 100	23 h. à 40° Fort ppte
Brun G solide	5.6	— —	—	— —	5.5 − 1.78	—	5.1 8.93	4.4 −21.33	3.4 −39.27	2.1 −62.5	— —	0.2 −96.44	26 h. à 40° F.T.
Jaune A quineline	5.0	—	—	—	—	5.0 0	—	4.6 8.0	3.1 38.0	1.9 62.0		0.5 90.0	19 h. à 40° T.
Jaune chloramine	4.6			—	—		— —	2.8 39.13	1.8 60.8		—	—	18 h. à 40° ppte
Ponceau 4 R	5.5	—		5.5 ± 0	— —	—	4.8 12.72	—		—	—	1.2 78.18	26 h. à 28° liq. turb
Rouge Congo	5.0	—		—	—		—	3.6 28.0	2.8 44.0	2.3 54.0		1.3 74.0	28 h. à 40° ppte bleu
Fuchsine A	5.5	5.3 3.62	5.4 1.9		5.2 5.45	5.0 − 9.09	4.4 20.0	3.6 34.54	2.5 −54.5	1.7 69.1	1.0 81.81	0.6 89.1	26 h. à 40° F.T.
Eosine	5.0	5.1 + 1.81	—		5.2 − 3.62	4.5 10.9		4.1 −18.0	2.0 60.0	1.1 −78.0	0.7 86.0	0.5 90.0	20 h. à 40° Fort ppte
Azorubine S	4.7	—		4.7 0	5.0 − 6.38	4.8 − 2.12	4.6 2.12	4.1 12.76	3.6 23.4	2.5 − 46.8	1.9 −59.57	1.4 70.21	24 h. à 38° T et Dep.
Primuline A	5.5		5.6 − 1.9	—	—	5.4 + 1.9	—	5.2 0	5.4 1.9	3.7 32.72	—	2.1 61.81	26 h. à 40° Fort ppte Gelat
Coralline	5.7	—	5.6 + 1.9	—	5.4 − 1.9		— —	— —	4.0 27.27	3.7 −40.0		2.2 60.0	28 h. à 38° liq. turb. T.
Aurantia	5.0	— —	—	—	—	—	5.0 0	5.1 − 2.0	4.8 4.0	4.3 −14.0	3.6 28.0	2.3 54.0	24 h. à 40° Fort ppté
Congol Brillant	5.0	5.2 − 4.0	4.8 − 2.0	—	4.6 − 2.0	4.6 8.0	—	4.4 12.0	4.1 18.0	3.7 −20.0	3.1 38.0	2.6 −48.0	23 h. à 40° ppte et necol
Bordeaux B	4.5	—	4.5 0	— —	5.7 + 3.8	5.4 1.9	5.1 7.27	4.8 12.62	4.9 10.9	—	4.2 23.63	3.8 30.9	25 h. à 40° Fort ppte
Azobleu	5.2	5.3 − 1.9	—	5.2 0	5.3 + 1.9	—	4.8 − 7.69	— —	4.5 −13.46	4.3 17.3	4.2 19.23	3.8 26.9	23 h. à 40° Ppte bleu
Tropeoline 000 IV.	4.8	— —	— —	— —	—	4.7 − 2.08	—	— —	3.6 −24.74	2.9 39.58	2.2 54.16	—	20 h. à 38° ppte-liq T

Gr.	%	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	Observations
Matières colorantes	Ens. type	I. Cylindre d'albumine digéré, en millimètres II. Act ou accélératrice (+) retardatrice (−) %											
Fluorescéine	6.0	6.1 + 1.66		5.9 1.64					5.1 15.0				26 h. à 38° ppté - liq. T.
Benzo-purpurine 4 B.	5.0			5.1 + 2.0		4.9 2.0	3.6 28.0	3.1 38.0	2.6 48.0				26 h. à 38° Pptè - liq T.
Hélianthine	5.5								5.4 1.9			4.3 21.81	25 h. à 38° ppté rouge T.
Induline B	4.8								3.7 22.91				22 h. à 40° F T. av. F dif.
Vert solide Bleuâtre	5.2								4.1 21.15				24 h à 40° liq. T.
Cyanine A sulfone	5.4								4.5 16.66				23 h. à 38° ppté et décol.
Azo-violet	5.6								4.8 14.29				22 h. à 40° ppté
Jaune Martius	5.0	5.1 + 1.81		5.0 0	5.3 ?		5.1 + 1.81		4.9 1.81	4.7 6.0	4.5 −10.0	3.6 −28.0	23 h. à 40° T. et ppté cristallin
Rhodamine B.	4.9	— —			—	— —	— —	— —	4.9 0	4.8 − 2.04		4.3 −12.24	23 h. à 40° Forte dif.

B. — Colorants basiques

Bleu de Méthylène	5.2	5.2 0	— —	—	5.2 0	— —	— —	5.2 0	— —	5.4 + 3.84	5.7 +11.53	5.9 +13.46	24 h à 40° Fort dif.
Vert Malachite	5.8	5.8 0	5.8 0	5.8 0	5.7 1.72	5.8 0	5.8 0	5.8 0	5.9 + 1.72	— —	— —	5.9 + 1.72	26 h. à 40° Fort dif.
Rouge neutre	5.9	— —	5.9 0	5.9 0	5.9 0	— —	5.9 0	6.0 + 1.69	— —	6.0 + 1.69	— —	6.1 + 3.38	26 h à 40° Fort dif.
Fuchsine basique	5.9	— —	5.9 0	5.9 0	5.9 0	5.9 0		5.9 0	6.0 + 1.69		5.9 0	5.9 0	26 h. à 40° Forte dif.
Bleu de Toluidine	5.2	5.2 0	— —	5.2 0	5.2 0	— —	5.2 0	— —	— —	5.4 + 3.84	— —	5.4 + 3.84	23 h. à 40° Dif. Forte
Chrysoïdine	5.5	— —	— —	— —	5.5 0	—	5.5 0	— —	—	5.5 0	—	5.5 0	25 h à 38° Forte dif.
Auramine O	4.6	—	4.7 + 2.17	4.6 0	4.6 0	—	4.7 + 2.17	4.9 + 3.88	—	5.0 + 4.34	—	4.9 + 3.88	22 h. à 40° Forte dif. et décolor.
Violet de Méthyle	4.8	4.8 0	—	4.8 0	—	—	4.8 0	4.7 2.04	—	4.6 4.08	4.4 8.16	4.1 14.58	22 h. à 38° T ou forte dif.
Brun de Bismarck	5.3	—	5.3 0	—		5.2 1.88		5.2 1.88	5.3 0	5.3 0	5.2 1.88	5.2 — 1.88	20 h. à 40° Forte dif.
Safranine S	5.0		5.0 0	—	5.0 0		5.0 0	5.2 + 4.02	5.2 + 4.02	5.1 + 2.01	5.1 + 2.01		20 h. à 40° Forte dif.

Interprétation des résultats

Nous pouvons résumer, de la manière suivante, ce qui ressort du tableau précédent.

A. *Colorants acides.* — Ils exercent une *action* énergique, en solution très diluées. Par exemple, un milligramme d'acide picrique, manifeste déjà son action d'une manière sensible. L'effet produit augmente avec la concentration, et l'action perturbatrice est toujours accompagnée d'une teinture, c'est-à-dire que l'albumine se colore fortement. Dans certains cas, comme par exemple, avec le Ponceau 2 R, etc., on remarque un précipité dans la solution ; il provient probablement de la combinaison du colorant avec le produit de l'hydrolyse (peptones) et la diastase pepsine.

Nous espérons aussi élucider ce point, dans un travail prochain.

B. *Colorants basiques.* — L'action de ces colo-

rants est en général *très faible* ou même nulle, même en solutions concentrées ; on peut même dans ce cas constater quelquefois une action accélératrice. Ainsi le bleu de méthylène qui, en solutions diluées apparaît indifférent, en solutions concentrées (800 m. g. pour mille) peut provoquer une accélération que l'on peut évaluer, dans ce cas, à 14 % environ.

Buenos-Ayres, Mars 1914.

HORACIO DAMIANOVICH.

LUIS GUGLIALMELLI.

ACTION DES MATIERES COLORANTES ORGANIQUES ARTIFICIELLES SUR L'HYDROLYSE DIASTASIQUE DES ALBUMINOIDES

par MM. **HORACIO DAMIANOVICH** et **LUIS GUGLIALMELLI**

III. — Influence de la concentration des solutions de colorants, acides et basiques, sur la protolyse pancréatique, dans un milieu alcalin.

Nous avons employé la pancréatine pure (MERCK) et la caséine pure préparée suivant le procédé de HAMMARTSEN.

Nous faisions dissoudre 6 grammes de caséine et 2 grammes de pancréatine dans 250 cent. de carbonate de sodium pur à 3 %, et, après avoir filtré, nous prenions plusieurs flacons bouchés à l'émeri, et nous versions, dans chacun d'eux, 30 c.c. de la solution, en ajoutant, au contenu de l'un d'eux, 7 c.c. 5 d'eau distillée et, à chacun des autres, des quantités variables de la solution, à un pour mille, du colorant mis en expérience, jusqu'à compléter chaque flacon à 37 c. 5.

Cela fait, les flacons étaient introduits dans un thermostat, à la température constante de 40 degrès C., et nous commencions à déterminer les conductibilités électriques, initiales et finales, après une période de temps de 18 à 24 heures, suivant les circonstances.

Nous avons cru devoir recourir à ce procédé, en raison de ce que nos premiers essais nous ont montré que la méthode de MOTTE, employée auparavant, n'était pas celle qui convenait le mieux.

Dans les tableaux qui accompagnent cet exposé, la résistance électrique spécifique des solutions, à été obtenue en multipliant la résistance, donnée par le pont, par le facteur D. 44 qui était la capacité du petit réservoir renfermant les électrodes platinés .

INFLUENCE DES COLORANTS SUR LA DIGESTION PANCRÉATIQUE

Bleu de Méthylène

Solution de caséïne et pancréatine	Résistance électrique initiale	Résistance électrique finale	Différence :
Solution type	239.6	155.0	84.6
grammes 0.0001	241.68	226.55	15.13
» 0.0002	242.0	224.45	17.55
» 0.0003	238.04	223.0	15.64
» 0.0004	239.3	226.0	13.3
» 0.001	240.3	224.8	15.5
» 0.002	239.6	233.2	6.4
» 0.0075	232.0	224.45	7.55

Vert brillant

Solution type	256.85	175.1	81.75
grammes 0.00005	255.75	174.65	81.10
» 0.0001	255.6	189.3	76.3
» 0.00025	250.1	175.5	74.6
» 0.0005	249.3	179.9	69.4
» 0.001	249.3	228.79	20.51
» 0.002	256.7	239.55	17.15
» 0.004	245.5	233.0	12.5

Safranine

Solution type	246.47	189.91	56.56
grammes 0.001	245.2	214.84	30.36
» 0.002	243.93	216.55	27.38
» 0.003	241.9	215.0	26.9
» 0.004	238.45	215.41	23.04
» 0.005	233.41	215.25	18.16
» 0.006	231.47	211.34	20.13
» 0.008	229.8	211.58	18.22
» 0.01	231.9	212.2	19.7

Auramine O

Solution type	247.6	175.5	72.1
grammes 0.0005	242.25	173.3	68.95
» 0.001	239.9	172.2	67.7
» 0.0015	245.2	172.2	73.0
» 0.002	240.25	169.2	71.05
» 0.003	245.2	172.8	72.4
» 0.0075	237.4	227.4	10.0

Violet de Méthyle

Solution type	246.95	168.9	78.05
grammes 0.00005	244.2	171.4	72.8
» 0.00015	244.2	175.2	69.0
» 0.0025	246.95	175.0	71.95
» 0.0005	247.6	177.0	70.6
» 0.001	247.6	176.5	71.1
» 0.002	247.6	232.0	15.6
» 0.004	243.4	226.5	16.9
» 0.0075	244.9	232.6	12.3

Bleu de toluidine

Solution type	240.25	173.6	66.65
grammes 0.00005	244.95	171.2	73.75
» 0.00025	243.5	170.0	73.5
» 0.002	240.7	168.9	71.8

(1) Suivant les indications de BAYLISS, HENRI et LASQUIER des BAMELS, qui se basent sur l'augmentation graduelle et proportionnelle de la conductibilité électrique à mesure que se forment les amino-acides qui proviennent de la désintégration des albuminoïdes.

Fuchsine basique

Solution	type	251.0	176.0	75.0
grammes	0.00005	251.0	169.9	81.1
»	0.0001	251.8	172.5	79.3
»	0.00025	256.6	169.1	83.5
»	0.0005	253.6	178.9	7.4
»	0.001	251.1	175.4	75.7
»	0.002	251.1	177.2	73.9
»	0.004	248.1	176.5	71.6
»	0.006	253.6	235.7	17.9
»	0.0075	251.8	235.0	16.8

Acide Picrique

Solution	type	247.6	175.5	72.1
grammes	0.001	247.5	173.1	74.4
»	0.002	245.2	171.2	74.0
»	0.003	243.55	171.7	71.85
»	0.004	242.6	169.5	73.1

Jaune naphtol S

Solution	type	245.5	168.4	77.1
grammes	0.001	249.3	162.0	87.3
»	0.002	244.4	149.6	94.8
»	0.0075	243.5	150.25	93.25

Bleu patenté A

Solution	type	253.1	176.25	76.85
grammes	0.001	253.1	173.1	80.0
»	0.003	247.55	170.0	77.55
»	0.005	248.0	171.7	76.3
»	0.006	243.55	169.8	73.75
»	0.0075	242.4	172.2	70.2

Fuchsine Acide S

Solution	type	249.3	173.2	76.1
grammes	0.001	245.4	167.6	77.8
»	0.003	245.4	168.9	76.3
»	0.0075	234.8	165.4	69.4

Interprétation des résultats

L'examen des tableaux qui précèdent permet d'en résumer les résultats de la manière suivante :

A. Colorants basiques

Ils sont en général *très actifs* et, d'autant plus, que la concentration de leurs solutions est plus grande. Quelques-uns, tels que le *Bleu de méthylène* exercent une action paralysante, même en solution de grammes 0.0001 en 37.5 cc. (gr. 0.0026 0/00). En solutions relativement concentrées, ces colorants agissent comme de véritables agents conservateurs, c'est-à-dire qu'ils empêchent l'altération par fermentation et la putréfaction du liquide albuminoïde.

On observe souvent dans la solution un précipité floconneux qui n'existe pas au début et qu'on peut attribuer à une combinaison du colorant avec les amino-acides provenant de l'hydrolyse, ou avec la diastase pancréatique. Nous nous proposons de faire de nouvelles recherches pour déterminer la nature de ces combinaisons possibles.

Font exception à ce qui précède, les colorants : *brun de Bismark*, *auramine*, *bleu de toluidine* et la *fuchsine*. Mais en opérant avec des solutions plus concentrées (0.01 grammes et plus dans 37.5 de la solution) nous avons observé une certaine action, tandis que dans la solution contenant de l'acide picrique, il se produisait, au bout de 24 heures, une altération profonde, semblable à celle du type, le phénomène ne se produit pas dans les autres solutions (*brun de Bismark* et *bleu de toluidine*). Nous devons remarquer ici, en ce que concerne l'exception constatée avec le *bleu de toluidine* que Larguiers des Bancels (1) a pu montrer que ce colorant et d'autres analogues exercent une action activante sur le jus pancréatique inactif, en agissant comme une quinase artificielle.

B. Colorants acides

Tous les colorants acides que nous avons jusqu'ici soumis à l'expérience (acide picrique, jaune naphtol, etc.), sont restés *inactifs* même en solutions concentrées. Ces conclusions sont conformes à ce que nous avions prévu, à savoir que les colorants ayant le plus grand pouvoir teinctoriel (avec les fibres et les albuminoïdes) devaient être les plus actifs dans les processus diastasiques, c'est-à-dire les colorants acides dans un milieu acide (processus gastrique) et les colorants basiques dans un milieu alcalin (processus pancréatique).

Buenos-Ayres, Mars 1914.

Horacio Damianovich.

Luis Guglialmelli.

(1) *Revue Générale des Sciences*, p. 640, année 1905.

AFFINITE DES AMINES POUR LES FIBRES

par M. **JOS POKORNY**

(Note rétrospective)

Dans le n° 209 du 1er mai 1914 de la *Revue Générale des Matières Colorantes*, M. I. Franěk publie une note sur l'action de quelques amines aromatiques, principalement des paradiamines, sur les fibres animales et le coton mordancé au tannin émétique ou imprégné d'huile pour rouge turc et sur la production des colorants azoïques insolubles, directement sur les fibres animales. M. I. Franěk dit (page 130) : « Tous ces essais ont démontré que les diamines se fixent sur le tannin, les acides sulfoconjugués gras et sur la laine, comme les matières colorantes basiques. Il est intéressant qu'on puisse encore diazoter, sur la fibre la diamine ainsi fixée et la copuler avec les phénols et les amines ».

2) I. Pokorny a fait l'observation (*Bul. Mulh.* 1893, p. 282), que la fibre animale absorbe les ami-

nes *libres que l'on peut alors diazoter sur la fibre et copuler avec les composés habituels*. Puisque *les sels ne sont pas absorbés* par la fibre, on est obligé d'employer, par exemple, une solution alcoolique de la naphtylamine, ce qui est contraire aux usages industriels. Il paraît aussi que la coloration n'est pas toujours pareille. (*Jahrbüch der Chemie*, Meyer 1893). ».

3) J'ai fixé, en faisant d'autres essais, des amines et des diamines plus compliquées, comme le chlorhydrate d'aminoazobenzène... Cette couleur se fixe sur la laine en jaune »...

Je n'examinerai pas les autres détails mais comme cite mon travail de l'année 1893 « sur l'absorption des amines libres par la fibre animale », et qu'il le cite mal et que, d'un autre côté, il ne parle pas de mon travail de l'année *1895, identique en partie avec son étude de l'année 1894*, je suis obligé de dire...

Ad 1)+3) que j'ai soumis *déjà en 1895* au « Comité de chimie de la Soc. Ind. de Mulhouse » ma « *Note sur quelques nouvelles formations des couleurs azoïques sur tissu de coton, laine et soie* » (*Bul. Mulh.* 1895, p. 138) où je dis (les échantillons à l'appui) : « *La laine, la soie, le coton préparé au tannin émétique, le coton préparé en huile pour rouge turc fixent très bien des diamines, par exemple le chlorhydrate de dianisidine ou de toluylènediamine d'une solution aqueuse, à chaud. Ces diamines, fixées de cette manière, résistent très bien au lavage à l'eau froide et on peut le diazoter et copuler* »... etc., etc... J'y parle également du chlorhydrate d'aminoazobenzène absorbé par la laine ou par le coton préparé en tannin émétique, etc., etc...

D'ailleurs, on lit dans la *Chemiker-Zeitung, Coethen* 1896, p. 736, Neirerungen anf dem. der chem. Technologie der Gespinstfasern » de mes publications :

« Diese Angabe ist recht interessant, insofern sie auf *die zwar anscheinend auf der Hand liegende, aber von den ueber die Teorie des Farbens Spesulierenden meist uberssehene Tatsache hinweist, dadafs viele ungferbte Verbindnugen ebenso-eurie die Farbstoffe auf die Fasern ziehen ernd letztere kein ihnen besonders eigentumliches Verhalten zuden Fasern besitzen.* »

ad 2). Contrairement à sa citation... « que l'on peut alors diazoter et *copuler avec les composés habituels* », j'ai écrit : (*Bul. Mulh.* 1893, p. 292-284) : « J'ai observé, que la laine et la soie ont la propriété d'attirer, d'un bain aqueux des amines, par exemple l'$^{\alpha}$-naphtylamine, si ces amines s'y trouvent à l'état de base et finement divisées. Je dissous par exemple l'$^{\alpha}$-naphtylamine dans l'alcool, verse cette dissolution dans l'eau et j'introduis dans ce bain la laine, j'exprime bien et passe par une solution de $NaNO_2$+HCl. La couleur se développe au bout de quelques minutes. L'*explication de cette curieuse formation* est celle que l'*$^{\alpha}$-naphtylamine absorbée par la laine se transforme en diazo, qui se copule de suite avec le reste de la base non diazotée et donne des amidoazos correspondants* ».

Je n'ai jamais songé à l'exploitation *industrielle* de cette réaction, mais j'avais été heureux de constater que cette réaction a rendu des services importants à l'étude du rouge turc. (*Bul. Mulh.* 1902 p. 165).

Mai 1914.

BRUN DE DIANISIDINE (BRUN D'ORTAMINE D) (1)

(*Echantillon n° 122*)

par M. **HENRI SCHMID**

En 1893, M. Albert SCHEURER a observé le fait que le tissu teint en bistre de manganèse donne lieu, au contact d'un sel de dianisidine (sulfate), à la formation d'un bistre de dianisidine, et que la nuance obtenue est pleine, riche et ne tire ni sur le rouge, ni sur le violacé (pli cacheté N° 740, déposé le 11 août 1893 et ouvert le 28 mars 1900) (2).

La réaction de M. SCHEURER qui, évidemment, constitue un phénomène d'oxydation dans le genre de la conversion du bistre en noir d'aniline, est restée sans application industrielle.

La beauté de la nuance du nouveau bistre, sur laquelle notre collègue a insisté à plusieurs reprises (3), m'a engagé à tenter l'oxydation de la diamine par les moyens classiques. Et en effet, le chlorhydrate d'o,-dianisidine soumis, en présence de chlorate alcalin, au vaporisage sur tissu, donne naissance à une nuance bistre analogue à celle de M. SCHEURER. Mais ce procédé n'est pas applicable pratiquement à cause de l'émission trop abondante d'acide chlorhydrique pendant la réaction. On ne pourrait y obvier par une désacidification partielle du chlorhydrate normal soluble

$$CH_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2HCl \end{matrix} \quad CH_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2HCl \end{matrix}$$

qui renferme 2 mol. de *HCl*, au moyen de substances neutralisantes, puisqu'il y aurait formation de sels insolubles qui s'opposeraient au foulardage.

Par contre, la difficulté est écartée en n'employant pour la dissolution de la base aromatique qu'une demi-molécule d'acide chlorhydrique et en remplacant le reste par l'acide formique, même en petit excès. Ainsi, le bain de foulardage suivant ne donne plus lieu, au vaporisage, à la formation d'hydrocellulose.

(1) *Bulletin. Soc. Ind. Mulhouse*, 1914, p. 44.

(2) Comparez D. R. P. 250.466, cl. 8 m., et D. R. P. 261.871, cl. 8 m.

(3) Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1900, page 130.

Bain pour bistre

28 gr. o.-dianisidine pure (ortamine *D* de la B. A. S. F.),
7 » acide chlorhydrique 19° Bé,
20 » acide formique 90 %,
dissoudre dans l'eau en chauffant, ajouter à froid
25 » chlorate de soude et mettre à

1 litre. Filtrer.

Pour activer et régulariser l'oxydation, il est bon d'ajouter au bain certains catalysateurs en petite dose, le mieux 0 gr. 4 à 0 gr. 6 de K_4FeCy_6 par litre, ou la même quantité de $FeSO_4$. L'addition d'acétine, etc., dans le but de faciliter la dissolution de la base aromatique, est facultative.

Après le foulardage et séchage, on imprime pour blanc la réserve ordinaire sous brun paramine, on passe par le petit Mather-Platt pendant 3 à 5 minutes, le mieux à 105° C, on dégomme dans un bain dilué de sel Solvay à 50° C, lave et savonne. Le bain de dianisidine se conserve suffisamment longtemps ; la marchandise foulardée ne s'oxyde et ne se colore pas dans la hot-flue. On obtient, selon la quantité de la base, des teintes de bistre plus ou moins foncées, allant même presque au noir. La solidité au savon et à la lumière est excellente.

Singulièrement, le vanadium, le catalysateur par excellence, ajouté au bain pour bistre, y exerce une action beaucoup trop énergique et amène une oxydation prématurée dans le bain et sur le tissu. Ce dernier commence par prendre une teinte verte dans la hot-flue ; au vaporisage, au lieu de monter au bistre, il ne se colore qu'en brun clair jaunâtre, qui n'est plus complètement réservé en blanc par la réserve. Ce fait est facile à illustrer en imprimant sur tissu foulardé en bistre, du chlorure de vanadium ou du vanadate d'ammoniaque épaissi, vaporisant et finissant comme à l'ordinaire : le dessin imprimé se détachera en brun clair du fond de bistre foncé.

Cependant, les résultats les plus curieux et les plus inattendus sont obtenus en voulant appliquer la réaction Prud'homme à la genèse des bistres d'ortamine.

En ajoutant au bain pour bistre du prussiate jaune dans les proportions usitées pour le brun paramine et fuscamine, soit 5 à 20 grammes par litre, le vaporisage ne fournit plus de nuance « bistre de manganèse », mais des teintes plus claires et plus vives allant du brun rouge au marron et brun orange. D'autant plus de prussiate, d'autant plus orangé et plus chaude la teinte. Sous ce rapport, l'o.-dianisidine se distingue d'une façon frappante de toutes les autres amines qui peuvent venir en considération et pour lesquelles les changements quantitatifs de prussiate ne déterminent guère de variation de nuance. Ces nouvelles teintes de dianisidine, qui tranchent nettement avec le bistre primitif, produit par le MnO_2, qui se laissent réserver en blanc et en couleur et qui sont douées d'une bonne solidité au savon, sont dues, sans doute, à la présence de colorants entièrement nouveaux et engendrés pour la première fois sur la fibre.

En variant dans la composition de ces nouvelles couleurs au ferro-cyanure, non seulement la proportion de ce dernier, mais encore celle de l'ortamine même, on arrive à créer une abondance de teintes brunes de toute sorte, embrassant tous les tons de havane, cachou, chocolat, cannelle, vieil or, orange, doré, rouille, chamois, etc., et montrant une vivacité qui rappelle celle des couleurs d'aniline.

Comme exemples de bain de foulardage pour des teintes foncées nous donnons :

25 gr. ortamine *D* + 6 gr. 25 *HCl* 19° Bé + 16 gr. acide formique 90 % + 15 à 20 gr. $NaClO_3$ + 1 à 3 à 5 à 10 à 15 gr., etc. ; K_4FeCy_6 par litre.

Pour des teintes moyennes :

15 gr. ortamine *D* + 3 gr. 75 *HCl* + 8 gr. acide formique + 15 à 20 gr. $NaClO_3$ + 0 gr. 5 à 15 gr., etc., K_4FeCy_6 par litre. Chaque dose intermédiaire de prussiate correspond à une nuance différente.

Avec 10 ou même 5 gr. d'ortamine par litre, on réalise encore de bons tons utilisables de brun doré orangé, vieil or, etc.

La quantité de l'agent oxydant et la durée du vaporisage ont également une influence sur la teinte. En présence de la même quantité de base aromatique et de prussiate, des doses accroissantes de chlorate et des durées prolongées du vaporisage font tirer la nuance vers le jaune en l'éclaircissant. Il va sans dire qu'en considération du caractère impressionnable de l'ortamine, c'est-à-dire de sa sensibilité, pendant la réaction, aux variations quantitatives des trois agents mis en jeu et à la durée et pression du vaporisage, il importe d'opérer avec précaution, en d'autres mots de maintenir rigoureusement les conditions qu'on a arrêtées pour telle ou telle nuance.

Dans tous les cas, de ce qui précède, il ressort que l'ortamine se distingue d'une manière caractéristique de paramine, dont le produit d'oxydation ne se laisse nuancer que par addition d'autres bases aromatiques (fuscamine) et ne se laisse pas couper en teintes plus claires, tandis que le brun d'ortamine possède ces deux facultés à un suprême degré. Aussi n'a-t-il pas été connu jusqu'à présent, et n'aurait-on pas cru possible que l'oxydation d'une seule et même base aromatique puisse donner naissance à une pareille richesse de teintes.

Article mi-réserve sous brun d'ortamine D

Le fait que le bistre d'ortamine foncé, engendré avec une faible dose de prussiate, peut être éclarci et rendu plus orange par l'addition de quantités plus notables de ferrocyanure au bain de foulardage, m'a suggéré l'idée d'en tirer profit pour créer sur fond foncé les réserves brun orange clair, des espèces de *mi-réserves*. Les dernières peuvent être combinées avec la réserve blanche. A cet effet, on imprime sur fond bistre foulardé, non encore développé, du ferrocyanure alcalin épaissi, puis la réserve blanche ordinaire, qui peut passer sur le fond et la mi-réserve, et on vaporise. Ou l'on imprime la réserve blanche en premier et ensuite la mi-réserve. Après vaporisage, lavage, etc., on a des dessins orangés sur fond bistre, les deux couleurs réservées en blanc parfait. Comme une augmentation de la dose de l'oxydant éclaircit également la nuance, on renforce l'effet du prussiate en y associant un peu de chlorate de soude. En remplaçant le prussiate jaune par le prussiate rouge, les effets mi-réserves sortent plus cachou, moins orange.

Le *bain de foulardage* qui convient le mieux pour cette fabrication, se compose de :

20 à 25 gr. ortamine *D* (B. A. S. F.),
5 à 6,25 » acide chlorhydrique 19° Bé,
15 à 18 » acide formique 90 %
18 à 20 » chlorate de soude,
0,4 à 0,5 » prussiate jaune,

1 litre.

Couleur d'impression mi-réserve

100 gr. amidon.
100 » amidon grillé foncé.
1 l. eau.
30 gr. prussiate jaune (resp. rouge),
18 » huile d'olive,
cuire à froid :
20 » chlorate de soude,

environ 1 kilogramme.

Réserve blanche ordinaire

500 gr. gomme sénégal 1 : 1.
150 » rongalite *C*,
200 » sulfite de potasse 45° Bé,
100 » acétate de soude crist.,

1000 gr.

Après l'impression, vaporiser 8 minutes deux fois 4 minutes, passer en Na_2CO_3 étendu et tiède, laver, malter laver et savonner.

Article mi-enlevage sur brun d'ortamine D

Les bruns d'ortamine finis ne se laissent pas enlever en blanc par les rongeants oxydants usuels. Par contre, le chlorate-prussiate, imprimé sur des fonds bruns qui ont été réalisés avec le concours de plus ou moins de prussiate, produit au vaporisage de jolis mi-enlevages ou effets de conversion bruns orangés vifs. Le fond brun à enlever peut être réservé ou non en blanc.

Exemple :

Bain de foulardage

15 gr.	ortamine *D* (B. A. S. F.)	20
3.75 »	*HCl* 19° Bé	5
10 »	acide formique 90 %	12
20 »	*Na ClO₃*	20
15 »	*K Fe Cy₆*	8-10
1 litre.		1 litre.

Foularder, imprimer la réserve blanche, vaporiser 2 minutes sans pression, laver et finir. Ensuite imprimer la

Couleur mi-enlevage

550 gr. britisch gum 2 : 3.
200 » *Na ClO₃*
50 » *K₄ Fe Cy₆*
100 » acide citrique.
100 » eau.

1000 gr.

Vaporiser 6 minutes, à 102° C, passer en bain de sel de soude étendu à tiède et savonner.

Les tons mi-enlevage sont d'autant plus orangés, plus vifs et plus corsés que le bain de foulardage a été plus concentré et plus riche en prussiate ; on ne peut cependant sous ce rapport dépasser certaines limites à cause de la solubilité.

L'article susdit est enrichi en ajoutant à la couleur d'enlevage de la chrysophénine *G* ; les teintes mi-enlevage sortent alors plus pleines et plus chaudes, et, là où la couleur d'enlevage tombe sur le blanc réservé, il se forme du jaune.

Couleur mi-enlevage à la chrysophénine

290 gr. british gum.
390 » eau,
30 » chrysophénine *G*,
160 » chlorate de soude.
30 » ferrocyanure de potasse.
100 » citrate d'ammoniaque crist.,

1000 gr.

Les couleurs d'enlevage au *sulfoxylate-formaldéhyde* produisent sur les mêmes fonds brun ortamine également des espèces de mi-enlevages ou conversions, mais autrement colorés. Ce sont, au sortir du vaporisage, des teintes claires jaunâtres, mais qui foncent et qui verdissent à l'air et surtout pendant les opérations du lavage et savonnage en laissant finalement des olives verts qui ne changent plus et qui sont solides au savonnage ultérieur. Ils forment de jolis effets de contraste avec le fond brun.

Emploi de l'ortamine D sur soie et mi-soie

La *soie* foulardée en bain d'ortamine, renfermant plus ou moins de ferrocyanure alcalin, prend au vaporisage des teintes de bistre pleines foncées.

Exemple de bain de foulardage pour soie

15 à 20 gr. ortamine *D* (B. A. S. F.)
15 à 20 » acéline.
3.75 à 5 » *HCl* 19° Bé.
8 à 12 » acide formique 90 %.
15 à 20 » *Na ClO₃*
5 à 8 » *K₄ Fe Cy₆*

1 lit. 1 lit.

Ces bistres sur soie se laissent réserver en blanc par la réserve ordinaire sous brun paramine et en couleur, en ajoutant à la réserve blanche des matières colorantes, résistant à l'hydrosulfite (rhodamines, bleu méthylène, etc.)

En foulardant la *mi-soie* avec des bains d'ortamine au prussiate, l'endroit s'en teint au vaporisage en bistre, l'envers (de coton) en brun orangé clair, ce qui permet de réaliser des effets de double face.

Des effets semblables sont réalisés sur divers tissus de coton avec des effets brochés en soie : le coton prend une teinte brune claire, jaunâtre ou orangée, de laquelle les objets tissés en soie se détachent en bistre foncé, offrant un aspect entièrement nouveau.

Emploi des bruns d'ortamine en impression

Les couleurs d'ortamine *D* conviennent particulièrement bien à l'article imprimé, chemise ou autre.

Exemple de brun d'impression

25 à 28 gr. ortamine *D*.
6.25 à 7 » ac. chlorhydrique.
16 à 20 » ac. formique dissoudre avec de l'eau chaude mettre à

1 lit. 1 lit

120 à 140 gr. amidon blanc.
100 à 100 » adragante 6 %. Cuire à froid :
20 à 20 » chlorate de soude.

Imprimer à l'état tel pour bistre foncé. En introduisant dans la couleur une certaine quantité de prussiate jaune (par exemple 5 à 10 gr., par litre), on obtiendra des teintes plus jaunes. On peut aussi exactement imiter le ton cachou. La résistance du savon se rapproche de celle de ce dernier.

NOUVELLES COULEURS ET FORMULES D'APPLICATION

Bleu Katiguène direct BF ext. conc.

(*Farbenfabriken. v. F. Bayer & C°*)

(*Ech n°s* 135 *à* 137)

Les caractéristiques de ce colorant sont son grand rendement et sa bonne solubilité.

Pour teindre, on dissout le colorant avec le triple de son poids de sulfure de sodium cristallisé ; la solution est ajoutée au bain renfermant de 2 à 8 % de carbonate de sodium calciné. On fait bouillir et ajoute 20 à 80 % sulfate de sodium cristallisé ; on arrête la vapeur et teint. On rince sans oxyder. Les teintes claires exigent un peu plus de sulfure.

La solidité à la lumière, aux alcalis et au lavage est très bonne ; la solidité au repassage et à la surteinte est bonne ; au bouillon elle est assez bonne. L'acide acétique ne modifie pas les teintures, il n'en est pas de même des acides minéraux.

Bleu lumière d'oxamine B

Oxamin lichtblau B. — Oxamin light-blue B
Bleu luce d'oxamina B. — Azul-luz de oxamina B

(*Badische-Anilin & Soda-fabrik*)

La solidité de ce colorant substantif et son unisson sont assez bons et permettent de teindre en appareil. Le cuivre a peu d'influence sur la nuance. La teinture se fait en présence de 10 à 20 % de sulfate de sodium cristallisé ; à froid, le bain s'épuise assez bien. La solidité à la lumière est meilleure que celle de l'ancienne marque *G* (*Rev. gén. mat. color.*, t. 5, p. 105). La solidité à la lumière, au soufre, aux acides, aux alcalis, au frottement et au repassage est bonne ; la résistance au chlore, à la surteinte et à la sueur est modérée ; la solidité au lavage et à l'eau est faible.

Brun d'anthracène a l'acide PG

(*Farbenf. v. F. Bayer & C°*)

La nuance de ce colorant grand teint pour laine est plus jaune que celle de l'ancienne marque *P* (*Rev. gén. mat. color.*, t. 16, p. 177). On teint en bain renfermant 10 % sulfate de sodium cristallisé et 3 à 5 % acétique et chauffé à 50-60° C. On monte à l'ébullition, on y reste 3 4 d'heure, puis ajoute 1,5 à 2,5 % sulfurique, fait bouillir encore 3 4 d'heure. On traite ensuite par le bichromate (la moitié du poids du colorant).

La solidité est très bonne aux alcalis, au lavage, au foulon, au potting, à la sueur, au frottement et à la lumière. Au soufrage et à l'épaillage, la solidité est bonne. Un décatissage modéré n'a pas trop d'action sur la nuance, plus fort il ternit la nuance.

Brun Katiguène foncé B

(*Farbenfabriken. v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°s* 147 *à* 149)

La solidité à la lumière et au lavage de ce colorant au soufre est très bonne ; les acides jaunissent la nuance, les alcalis la rougissent légèrement. La résistance à la surteinte et au repassage est bonne. Un traitement aux sels métalliques améliore la solidité au bouillon. Pour teindre, on dissout le colorant avec 1.5 à 2 fois son poids de sulfure de sodium cristallisé. La solution est ajoutée au bain renfermant 2 à 8 % de carbonate de sodium, on fait bouillir, etc., etc. (voir plus haut).

Brun Kryogène RBN

Kriogene braun *RBN*. — Kryogène brown RBN.
Bruno criogeno RBN. — Pardo Kriogeno RBN

(*Badische-Anilin-& Soda-fabrik*)

Ce produit est destiné à remplacer, par son bon marché, le *brun Kriogène RB* (voir *Rev. gén. mat. color.*, t. 2, p. 272) ; ses propriétés sont très voisines ; très bonne solidité au lavage, à l'eau, au potting et à la surteinture ; bonne solidité à la lumière, aux acides, aux alcalis, au repassage, au magasinage ; solidité modérée au soufre et au chlore. Il convient à la teinture du coton et du lin et à leur impression.

Brun lumière d'oxamine G et R

Oxamin licht braun G & R. — Oxamine light braun G & R

Bruno luce d'oxaminu G & R. — Pardo luz de oxamina G & R

(*Badische-Anilin-& Soda-fabrik*)

La solubilité est passable, l'unisson est assez bon, en peut teindre sur appareil; le cuivre n'a que peu d'action. Les propriétés de ces colorants sont sensiblement les mêmes que celles du *bleu lumière d'oxamine B*.

A signaler toutefois le traitement au chrome, cuivre, acétique qui améliore la solidité au lavage.

Cachou Katiguène BF et 5RL

(*Farbenfabriken. v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°s* 141, 143, 144 *et* 146)

La nuance du *cachou BF*, colorant au soufre, est plus pure et plus rouge que celle de l'ancienne marque *B* (voir *Rev. gén. mat. color.*, t. 11, p. 351), sa solidité est meilleure.

La teinture s'effectue comme d'habitude, en dissolvant le colorant avec son poids de sulfure de sodium. La solidité au lavage est très bonne ; la solidité aux alcalis, aux acides et à la lumière est bonne. La surteinte jaunit un peu la nuance, le repassage la rend un peu plus terne. Un traitement aux sels métalliques améliore la solidité au bouillon.

Le *cachou Katiguène 5RL* est plus rougeâtre que les *cachou Katiguène B* et *BF*. Les teintures sont très solides à la lumière et elles sont solides aux alcalis, au lavage, au repassage et au magasinage. La résistance au bouillon et aux acides est

modérée. La surteinte rend la nuance plus terne.

La teinture se fait comme d'habitude.

Diazoecarlate brillant RG

(*Farbenfabriken. v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°* 126-128)

La pureté de la nuance de ce colorant diazotable le rend intéressant. Sa solidité au lavage est très bonne, sa solidité aux alcalis et au frottement est bonne. Le repassage jaunit la nuance momentanément ; à la surteinte la résistance est modérée. La solidité, très bonne à l'acide acétique, devient seulement assez bonne envers l'acide sulfurique dilué. On teint, comme pour les colorants directs, en présence de 10 à 20 % sulfate de sodium et 1 à 2 % carbonate de sodium calciné, on rince et diazote, à froid avec

1,5 à 7,5 % nitrite de sodium
5 à 7,5 % chlorhydrique à 20 %

on rince et développe 1/2 heure à froid avec

0,5 à 1,5 développateur A

on rince et savonne.

Diazo vert lumière GF

(*Farbenfabriken v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°s* 138-140)

La nuance obtenue avec ce colorant diazotable est plus jaune et plus pure que celle fournie par le *diazo vert lumière BL* développé au développateur A.

La solidité au lavage, au frottement et à la lumière est très bonne. Le repassage fait bleuir la nuance. La résistance aux alcalis et aux acides est modérée.

On teint comme d'habitude (voir ci-dessus). Le colorant convient à la teinture du coton, du glanzstoff et de la viscose.

Jaunes immédiats BG et BR

Immedial gelb BG & BR. — Immediat yellow BG & BR

Amarillo imedial BG & BR. — Giallo immedial BG & BR

(*L. Cassella & C°*)

(*Ech. n°s* 120 *et* 121)

Ces deux nouveaux colorants se distinguent par une solidité à la lumière, satisfaisante et meilleure que celle des anciennes marques. La solidité aux acides est très bonne ; par le chlore la nuance n'est pas attaquée, mais elle rougit légèrement ; au lavage les témoins blancs sont très peu colorés.

Pour teindre les écheveaux, le volume du bain doit être de 20 à 25 fois le poids du coton ; on utilise des barques en bois, avec rouleaux presseurs et bâtons coudés. Pour 100 kilogr. on prendra

	1er bain :		vieux bains :
Jaune immédiat BC ou BR	1 à 20 kg.		0,7 à 12 kr.
Sulfure de sodium crist.	6 à 20 »		2 à 1 »
Carbonate de soude calc.	4 à 10 gr.	par litre	100 à 500 gr.
Sulfate de soude calc. ou sel marin	0 à 40 »		0 à 5 kg.

On teint pendant 1 2 heure, les nuances claires en bain chaud seulement, les nuances foncées presque au bouillon, on exprime, rince et sèche.

Le coton en bourre se teint avec environ 20 fois son poids d'eau ; le bain ayant la même composition que pour le coton en flottes.

Les tissus se teignent de préférence aux jiggers munis de rouleaux presseurs.

	1er bain :			
Jaune immédiat BC ou BR	1 à 16 gr.	par litre de bain	1 à 10 %	du poids du tissu
Sulfure de sodium crist.	4 à 16 »		2 à 10 %	
Carbonate de soude calc.	2 à 3 »		0,1 à 0.2 %	
Sulfate de soude calc. ou sel marin	5 à 20 »		0 à 5 %	

Au bain de début, on ajoutera en outre

Jaune immédiat BC ou BR	1 à 10 %	du poids du tissu
Sulfure de sodium crist.	1 à 10 %	

On teint, pendant 1 heure, à une température voisine de l'ébullition, exprime et rince.

Pour la teinture en appareils mécaniques, on prendra

	1er bain :		vieux bains :	
Jaune immédiat BC ou BR	3 à 16 %	du poids du coton	2,5 à 10 %	du poids du coton
Sulfure de sodium crist.	4,5 à 16 %		2,5 à 10 %	
Carbonate de soude calc.	2 à 3 gr.	par litre de bain	0,1 à 0.2 %	
Sulfate de soude crist.	5 à 15 »		0,5 à 5 %	

On teint, au bouillon, pendant 1 2-1 heure, puis élimine rapidement le bain par pression ou par aspiration et rince.

Noir sulfone a l'acide N.B. extra et N2B extra

(*Farbenfabriken v. F. Bayer & C°*)

Ce colorant pour laine donne des noirs très solides au lavage et aux alcalis, sans traitement ultérieur ; la solidité au foulon est bonne, il en est de même pour le frottement et la lumière. La nuance rougit au soufrage, à l'épaillage, elle revient à son ton primitif, après neutralisation. Au décatissage, la résistance est assez bonne. La teinture se fait en présence de 10 à 20 % sulfate de

soude et 3 à 5 % acétique ordinaire; on commence à 40-50° C pousse lentement au bouillon que l'on maintient jusqu'à ce que le bain soit épuisé.

Les effets de coton et la soie sont colorés. Sur bain neutre, on peut teindre la mi-laine, en un seul bain ; on peut aussi teindre les doublures mi-laine dont la chaîne coton est déjà teinte. Les métaux n'ont pas d'influence.

Avec la rongalite et l'oxyde de zinc, on obtient des enlevages blancs.

Rose algol *TR* pate et poudre

(*Farbenfabriken v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°s* 123-125)

C'est l'ancien *rose algol* 26601 dont la teinture se fait à froid, en cuve à l'hydrosulfite selon le procédé des colorants algol.

Pour teindre, on empâte le colorant avec de l'eau, à 40-50° C. et ajoute les quantités de soude caustique et d'hydrosulfite nécessaires au bain total, on remue et laisse reposer jusqu'à ce que la solution soit devenue claire.

Au bain de teinture, on ajoute de la soude caustique à 30° B (0 cc. 16 à 0 cc. 26 par litre) et de d'hydrosulfite (0 gr. 12 par litre) puis du sulfate de soude et on y verse la solution-mère, on remue, laisse reposer quelques minutes et entre la marchandise.

Le rapport du bain étant de 1 : 20, on emploie par litre de bain :

Rose algol TR en pâte.....	1,5 %	3,5 %	7.5 %	15 %	30 %
Soude caustique à 30° Bé....	1,5 cc.	2 5 cc.	5.75 cc.	5 cc.	7 cc.
Hydrosulfite conc. B.A.S.F. poud.	1 gr.	1,5 gr.	2 gr.	3 gr.	4 gr.
Sulfate de soude cristl.....	10 gr.	20 gr.	40 gr.	80 gr.	120 gr.

(Le colorant en poudre correspond à 5 p. 5 en pâte).

On teint 3/4 à 1 heure à la température de 25-30° C., sous ou sur le bain, exprime, tord à la cheville et rince immédiatement. Ensuite on acidule avec 1 à 2 cc. d'acide sulfurique à 66° Bé, par litre d'eau, rince à nouveau et savonne au bouillon. Pour avoir une nuance vive et pure, il faut bien savonner au bouillon.

La solidité à la lumière, au chlore, aux alcalis, au bouillon et au lavage est très bonne. La solidité aux alcalis, à l'eau oxygénée, à la surteinte et au repassage est bonne.

Rouge algol 2G en pate

(*Farbenfabriken v. F. Bayer & C°*)

(*Ech. n°s* 129 *à* 131)

La solidité de ce colorant aux divers agents chimiques (chlore, eau oxygénée, acides), est excellente ; il en est de même pour les agents physiques (lumière, repassage, lavage, au savonnage la nuance ne change pas de ton.

On peut combiner ce colorant avec les autres couleurs algol se teignant à froid.

Sur soie, non chargée, on obtient des nuances solides au décreusage et au blanchiment à l'eau oxygénée.

La teinture se fait comme à l'ordinaire (voir ci-dessus).

Vert d'alizarine cyanine EF

(*Farbenfabriken v. F. Bayer & C°*)

On teint avec ce colorant pour laine sur bain faiblement acide et on chrome ensuite.

On peut aussi teindre sur laine mercerisée. On ajoute le bichromate au bain.

La nuance obtenue est plus pure que celle de l'ancienne marque *E* (voir *Rev. gén. mat. color.* t. 2, p. 295).

La solubilité est très bonne, l'unisson est bon.

La solidité à la lumière et au lavage est très bonne ; la solidité aux alcalis, au décatissage et à la sueur est bonne. Au foulon le coton blanc n'est pas coloré surtout si l'on teint en chromant, ou chrome ensuite.

A l'épaillage la nuance change mais revient par neutralisation.

En teinture directe, on teint en présence de
10 à 20 % sulfate de soude cristallisé et
3 à 5 % acide acétique

on entre à 50-60° C, pousse lentement au bouillon et on y reste jusqu'à ce que le bain soit épuisé. Si le bain ne s'épuisait pas, il faudrait lui ajouter un peu d'acide acétique.

Chromatage ultérieur. On teint comme ci-dessus, laisse refroidir légèrement le bain et traite pendant 30 à 45 minutes, au bouillon, avec une quantité de bichromate de potasse correspondant à la moitié du poids du colorant.

Mordant de chrome. On mordance la marchandise avec du bichromate de potasse et du tartre ou un substitut et teint comme à l'ordinaire avec 3 à 5 % acide acétique dans le bain.

Procédé monochrome. On fait bouillir le colorant dans le bain, ajoute une quantité de bichromate de potasse correspondant à la moitié du poids du colorant, entre la marchandise à 50-60° C., pousse lentement au bouillon, qu'on maintient 1 2-3/4 d'heure et ensuite ajoute 2 à 3 % acide acétique et fait bouillir encore 1 heure environ.

Vert Katiguène MK extra

(*Farben fabriken, v. F. Bayer et C°*)

(*Ech. n°s* 132-134)

La nuance de ce vert au soufre est plus jaunâtre que celle des autres verts katiguène ; sa résistance au lavage et à la lumière est très bonne ; au bouillon, aux alcalis, à l'acide acétique, au repassage et au frottement il résiste bien ; la surteinte bleuit la nuance sans la faire dégorger.

Pour teindre, on dissout le colorant dans le double de son poids de sulfure de sodium et opère comme il est bien connu (voir plus haut *Brun katiguène*).

VERT LUMIÈRE D'OXAMINE B ET G

OXAMIN LIGHT GRÜN B ET G. — OXAMINE LIGHT GREEN B ET G

VERDE LUCE D'OXAMINA B ET G. — VERDE LUZ DE OXAMINA B ET G

(*Badische-Anilin-& Soda-Fabrik*)

La solidité à la lumière, de ces colorants substantifs est supérieure à celle des *verts d'oxamine B et G* (voir *Rev. gén. mat. color.*, t. 11, p. 48 et 281).

Elle est très satisfaisante pour des colorants de cette nature.

Le cuivre jaunit et ternit la nuance ; la résistance à l'eau, au lavage et aux acides minéraux est modérée ; il en est de même pour la solidité à la sueur ; la solidité au chlore et à la surteinture est faible. La solubilité et l'unisson sont passables ; au soufre, aux alcalis et au frottement, les teintures résistent suffisamment. On teint, comme d'habitude, à chaud (à froid le bain s'épuise peu) en présence de 10 à 20 % de sulfate de sodium cristallisé.

En cas de mauvais unisson, il est recommandé de terminer la teinture par un rinçage dans de l'eau additionnée de sulfate de sodium, d'essorer ensuite et de sécher immédiatement.

VERT LUMIÈRE BRILLANT D'OXAMINE 3G

OXAMINE BRILLANT LIGHT GRÜN 3G. — OXAMINE BRILLANT LIGHTOXAMINE 3G

VERDE LUCE BRILLANTE D'OXAMINNA 3G. — VERDE LUZ BRILLANT DE OXIMINA 3G

(*Badische-Anilin-& Soda-fabrik*)

La solidité de ce colorant à la lumière est supérieure à celle du *vert pur d'oxamine G*. Les autres propriétés sont identiques à celle des verts lumière d'oxamine, à noter, toutefois, que l'action du cuivre est moins forte, la nuance vire faiblement.

VIOLET BRILLANT D'OXAMINE R

OXAMINE BRILLANT VIOLET R. — OXAMINE BRILLANT VIOLET R

VIOLETTO BRILLANTE D'OXAMINA R. — VIOLATA BRILLANTE DE OXAMINA R

(*Badische Anilin-& Soda-fbrik*)

La nuance de ce colorant est plus rougeâtre et plus vive que celle du *violet d'oxamine ;* sa solubilité et son unisson sont meilleurs ; on peut teindre sur appareils. Le cuivre a peu d'influence sur la nuance. La solidité à la surteinture, à la sueur, à l'eau et au chlore est modérée ; la résistance à la lumière, aux acides, au lavage, à l'eau oxygénée et au repassage est assez bonne ; au soufre, aux alcalis et au frottement elle est bonne.

Le *violet brillant d'oxamine R* teint le coton, le lin, la soie artificielle, la mi-soie et la mi-laine.

La teinture s'effectue comme d'habitude, en présence de sulfate de soude, pour faciliter l'unisson, on ajoutera de l'huile pour rouge turc et on commencera à teindre à froid.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 4 mars 1914

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Présents : MM. ALBERT SCHEURER, secrétaire ; ALPH. WEHRLIN, STALDER, M. BATTEGAY, LÉON BLOCH, CH. WEISS, FÉLIX WEBER, GUST. SCHŒN, FÉLIX BINDER, FERD. OSWALD ; total : 10 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Traité de la couleur, au point de vue physique, physiologique et esthétique*, par M. ROSENSTIEHL. Rapport Maurice PRUD'HOMME. — A la demande du comité, ce remarquable rapport sera imprimé au Bulletin.

2. *Conduites de vapeur. Etudes sur les* --, par EUGÈNE BŒRINGER. Le comité vote l'impression de cet intéressant travail.

3. *Gris vapeur*. Plis cachetés ED. JUSTIN-MUELLER, N°s 2047, du 24 octobre 1910, et 2143, du 1er janvier 1912. Rapport CAMILLE FAVRE. — Les conclusions du rapporteur sont adoptées ; le pli sera publié au Bulletin, suivi de son rapport.

4. *Couleurs basiques, leur fixation, sans vaporisage, au moyen d'une solution sodique de ferrocyanure de zinc, introduite dans la couleur d'impression*. Pli cacheté PAUL DOSNE N° 1305, du 4 décembre 1901. Rapport HENRI SCHMID. — Le comité vote les propositions du rapporteur, qui demande l'insertion au Bulletin du pli, suivi de son rapport.

5. *Concours au prix N° 32 (1911). Aréométrie. Devise : « Aidons-nous les uns les autres »*. Rapport provisoire, par ALBERT SCHEURER et EDMOND WALLACH. — Le travail au concours renferme un ensemble assez considérable de données sur la concentration et la teneur des solutions des acides et des sels utilisables dans l'industrie de l'impression.

Cependant, il ne répond pas exactement à l'é-

noncé du prix N° 32 de 1911, qui demande un tableau du plus grand nombre possible de composés minéraux et organiques à l'état cristallisé et à l'état de solution saturée à froid.

Les rapporteurs proposent de demander à l'auteur de borner son étude aux corps qui ne sont pas solubles en toute proportion dans l'eau, et d'en dresser un tableau conforme au modèle qui accompagne l'énoncé du prix au programme.

Toutes les données nécessaires se trouvent, à peu de chose près, dans son manuscrit. Il suffirait de les en extraire.

Pour simplifier le travail, l'auteur pourra se borner à indiquer, pour chaque corps, la solubilité à la température de 10°.

Il est bon de rappeler que le prix a été établi pour déterminer la concentration maxima à donner aux solutions qu'on prépare à l'avance dans les laboratoires.

Les rapporteurs vous proposent le maintien, au programme de 1914, du prix N° 32, en le complétant de la note suivante :

« Ce prix ne sera décerné qu'à un candidat ayant concouru avant le 1er janvier 1914. » — Adopté.

Le travail a été renvoyé à l'auteur.

6. *Concours au prix N° 19. Fixation des couleurs au tannin, par vaporisage, sans passage en émétique. Devise : « Labor omnia vincit. »* — Le comité prie M. Battegay de se charger de l'examen de ce travail.

7. *Concours au prix N° 58. Traitement des eaux résiduaires. Devise : « Abwässer Z. V. 1914 ».* — Wehrlin et Bloch sont priés d'examiner ce travail.

8. *Blanchiment des tissus en couleurs.* Pli cacheté N° 2117, du 28 août 1911, par R. Aue. — L'auteur blanchit ce genre de tissus en bioxyde de sodium à 0 gr. 6 par litre, sous une pression de 0 k. 3. — M. Th. Stricker est prié d'examiner ce pli.

9. *Brevets français et allemands.* Sur la demande du Conseil d'administration, le comité se déclare d'accord pour la suppression de l'abonnement aux brevets français et allemands. Les brevets intéressant spécialement notre comité paraissent dans les périodiques scientifiques et techniques, en outre, ils peuvent être consultés à la Chambre de commerce de Mulhouse. Ces conditions sont suffisantes.

10. Le comité adresse des remerciements au président de l'Association générale des chimistes de l'industrie textile, pour l'envoi de l'ouvrage du quarantenaire industriel de M. Prud'homme et de deux plâtres représentant les deux faces de la médaille qui lui a été offerte.

11. M. Bronnert remercie tout particulièrement le comité de chimie pour la distinction dont il a été l'objet de la part de la Société industrielle.

La séance est levée à 7 heures.

***

Séance du 6 mai 1914

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Alb. Scheurer, secrétaire, Em. Nœlting, H. Schmid, Alph. Brand, Eug. Wild, Eug. Stalder, Ch. Vaucher, Ch. Holzach, M. Battegay, Léon Bloch, Félix Weber, Aug. Romann, Ferd. Oswald ; total 13 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la rectification suivante portée à la rédaction de l'énoncé du prix N° 00. Mettre:.... sans préjudice pour le rendement, l'unisson, la solidité et la stabilité des couleurs.

1. *Ionone. Produits intermédiaire entre ce corps et la pseudoionone.* Pli cacheté Ph. Chuit, N° 1314, du 31 décembre 1901, et *Méthyl pseudo-ionone et cétone cyclique qui en dérivent.* Pli cacheté Ph. Chuit, N° 1363, du 18 décembre 1902. Rapport de M. Em. Nœlting. — Dans le pli N° 1314, l'auteur décrit la préparation d'un hydrate de pseudo-ionone par l'action sur celle-ci d'une quantité d'acide insuffisante pour la transformer en ionone. Cette même transformation fait l'objet d'un brevet français, N° 326.982, du 3 décembre 1902, prix par la Société Næf & Chuit. Elle est consignée aussi dans un brevet allemand, N° 143.724, du 6 juin 1902, inscrit au nom de M. Pierre Coulin (chimiste de la maison Næf & Chuit).

Le mérite d'avoir le premier isolé et décrit en détail l'hydrate de pseudo-ionone revient incontestablement à M. Chuit, bien que ce corps ait été entrevu et même observé avant lui par d'auttres savants.

Tiemann, dans les *Berichte*, vol. 26, page 2700 (1893), et vol. 31, pgae 816 (1898), admet comme produit intermédiaire entre l'ionone et la pseudo-ionone, un hydrate de celle-ci.

MM. Barbier et Bouveault, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 3e vol. Série XV, page 1002, décrivent la préparation de l'hydrate de lémononitrile par l'action de l'acide sulfurique sur celui-ci et page 1007 ils ajoutent qu'ils ont opéré sur la pseudo-ionone d'une manière analogue et qu'ils ont obtenu des résultats correspondants, mais ils ne donnent pas les caractères des hydrates de pseudo-ionone, qui sont décrits minutieusement dans les brevets Næf & Coulin et Coulin.

Ces documents étant publiés depuis longtemps, la publication du pli Chuit, qui n'en est qu'un bref résumé, devient inutile et je vous propose d'en demander le dépôt aux archives.

Pour ce qui concerne le pli N° 1363, qui décrit la préparation de quatre méthyl pseudo-ionones au moyen du citral et de l'éthylméthylcétone, ainsi que la transformation de celles-ci en cétones cycliques, son contenu se trouve dans le même brevet français, N° 326.982, de la maison Næf & Chuit et dans le brevet allemand Pierre Coulin, N° 150.771, du 5 février 1913. Ici aussi, M. Chuit a pu obtenir comme produit intermédiaire des hydrates.

En présence de ces publications, faites par l'auteur même, je vous propose également de demander le dépôt de son pli aux archives. Adopté.

3. *Skatol et méthyl-cétol, leur emploi en parfumerie à la place de l'indol.* Pli cacheté Ph. Chuit,

N° 1315, du 31 décembre 1901. Rapport de M. Em. Nœlting. — MM. Heine & Cie, de Leipzig, ont montré dans le brevet allemand, N° 139.822, du 23 juillet 1899, que l'addition d'une petite quantité d'indol à certains parfums en rehausse la puissance tout en en augmentant la finesse.

M. Chuit a, de son côté, observé que l'indol peut être remplacé, pour cet emploi, par ses homologues : le méthylindol ou le skatol. Il n'a, toutefois, pas la priorité de cette observation, car MM. Heine & Cie l'avaient faite avant lui et l'avaient indiqué dans le brevet allemand, N° 139.869, du 29 décembre 1899, qui, comme on le voit, est antérieur de deux ans à la date du pli Chuit. Je vous propose donc, Messieurs, de demander le dépôt du pli Chuit aux archives. — Adopté.

Note. — C'est par erreur que le procès-verbal de la séance du comité de chimie du 4 décembre 1912 porte le nom de Næf & Cie associé à celui de M. Chuit. C'est ce dernier nom seul qui devait y figurer.

3. *Enlevage vert albumine (laque au tannin) sur gros bleu indigo cuvé. Procédé au bichromate à passer en acides oxalique et sulfurique.* Pli cacheté N° 1342, du 22 septembre 1902, par M. Nicolas Mylnikoff. — L'auteur fait une laque de *vert malachite*, de *jaune d'acridine G*, de tannin et d'antimoine, avec addition de sel d'étain. On l'incorpore, dans la couleur d'impression adragante, albumine, bichromate de soude et d'ammoniaque. Après impression, on passe en acides sulfurique et oxalique.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Blum.

4. *Noir azoïque produit directement sur β-naphtolate de soude.* Plis cachetés N°s 766, du 12 mars 1894, et 781, du 6 juillet 1894, par MM. Léon Bloch et Ch. Schwartz. — Les auteurs impriment sur β-naphtol un mélange de solution concentrée des diazo, de dianisidine et de benzidine.

Ces plis sont renvoyés à l'examen de M. Alph. Brand.

5. *Doubliers servant à l'impression. Leur protection au moyen d'une préparation en sel de soude, savon et bichromate.* Pli cacheté N° 1362, du 15 décembre 1902, par Rudolf Starck. — Les doubliers ainsi préparés sont destinés à l'impression des articles enlevages au moyen de couleurs acides et notamment au sel d'étain.

Le comité vote le dépôt du pli aux archives.

6. *Imperméabilisation des tissus.* Pli cacheté Herbert Pearson, N° 1354, du 17 novembre 1902. Rapport de M. Th. Stricker. — Le rapporteur constate que ce pli n'offre aucune nouveauté et en propose le dépôt aux archives. — Adopté.

7. Le 25 avril, le comité réuni en séance extraordinaire pour entendre une conférence de M. Robert Schmidt, lauréat de la Société, sur les matières colorantes de l'anthracène, a nommé l'auteur membre correspondant du comité de chimie.

La séance est levée à 7 heures.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **BLANCHIMENT. (L'étude analytique des effets du —)** par M. **F. H. THIES** (*Farber Zeit.*, t. **24**, p. 525 ; 1913).

Divers procédés ont été proposés pour apprécier le degré d'altération des tissus de coton à la suite du blanchiment au moyen des hypochlorites. La plupart reposent sur la détermination de l'oxycellulose formée. Tous ont l'inconvénient de ne pas donner une idée directe de cette altération. L'auteur propose la méthode suivante basée sur les différentes coloration que prend le coton lors de la teinture au bleu de méthylène, selon qu'il est plus ou moins altéré. On apprécie ces colorations par comparaison avec la couleur de précipités d'hydrate cuivrique au sein d'une solution cuproammonique.

On prépare d'abord 5 couleurs types ; à cet effet on dissout 20 gr. de sulfate de cuivre dans 100 cmc d'eau à 18° (ce qui correspond à une solution saturée). On introduit 5 cmc., 6,25 cmc., 8,33 cmc., 12,5 cmc., et 25 cmc de cette solution dans des tubes de 25 cmc. les 4 premières sont diluées à 25 cmc. On prend d'autre part 5 cmc. de la solution primitive de sulfate de cuivre, lui ajoute 2 cmc. d'ammoniaque et dilue à 50 cmc. ; on introduit dans d'autres tubes colorimétriques 2, 3.5, 3.75, 4 et 4, 25 cmc. de cette seconde solution, et on leur ajoute une solution à 2 % de sulfate de cuivre jusqu'à ce qu'il apparaisse un précipité dans le premier tube colorimétrique. On ajoute de l'eau jusqu'à séparation nette d'un précipité clair et on laisse déposer. Avec un peu d'habitude on arrive facilement à obtenir des solutions surnageantes graduées en 5 intensités différentes, au besoin on corrige avec les solutions n° 1. Les colorations des précipités vus à travers les solutions surnageantes donnent alors une idée de la teneur en oxycellulose des tissus teints au bleu de méthylène.

La teinture de l'échantillon se fait à 90-100° dans une solution à 0,1 % de bleu de méthylène. On compare la couleur de la teinture vue dans la solution du colorant à la couleur des précipités cuivriques .

P. CARRÉ.

III. — MATIERES COLORANTES

a). Théorie et généralités

III (*a*). — **DIAZOTATION DES AMINES. (Vitesse de —)**, par M. **E. TASSILLY.** (*C. R.* t. **158**, p. 489, 1914).

La vitesse de diazotation de l'aniline, de l'*o*- et de la *p*- toluidine, de la *m*- xylidine, de la *p*- anisidine et de la toluidine peut se représenter par l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = K\,(100 - x)^2$$

Les trois nitranilines réagissent très rapidement, mais il est probable qu'elles suivent la même loi.

P. CARRÉ.

III (*a*). — **ADSORPTION DANS LES SOLUTIONS. (L'—)**, par M. **G. VON GEORGIEVIEZ.** (*Kolloid Zeit*, t. 14, p. 69, 1914).

L'auteur a déjà montré que, lors de l'absorption des acides par la laine, il se produit d'abord une dissolution de l'acide dans la laine, suivie d'une adsorption. Si, dans la formule de partage de Bœdeker,

$$\sqrt[x]{\frac{\text{C liqueur}}{\text{C libre}}} = K$$

x = 1, on se trouve dans le cas de la solution ; lorsqu'on se trouve dans le cas de la dissolution et de l'adsorption x est plus grand que 1 et augmente avec la proportion de l'adsorption.

L'auteur a déterminé les valeurs de x pour un certain nombre d'acides ; ces valeurs varient dans le même ordre que la force de ces acides. Il en conclut que l'adsorption qui suit la dissolution des acides est due à l'affinité chimique des acides pour la laine. Il est probable que cette théorie de l'adsorption est applicable à un grand nombre d'autres cas. P. CARRÉ.

c). *Organiques*

III *c*). — **EXTRAIT DE GARANCE (Sur la fabrication de l' —) Meissonier**, par M. **NATALIS BELL** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 1914, p. 39).

Théorie de la fabrication. — L'extrait de garance, fabriqué dans les ateliers de la maison Meissonier, suivant le procédé imaginé par M. Paul SCHUTZENBERGER, s'obtenait en partant de la garancine. On soumettait ce produit à un épuisement par la benzine chaude, qui fournissait un liquide tenant en dissolution les matières colorantes de la garance. En laissant refroidir la benzine, il se déposait une masse pulvérulente, plus ou moins cristallisé, qu'on purifiait par une dissolution dans l'acide sulfurique. On précipitait par l'eau, et on obtenait, finalement, par concentration sur filtres, une pâte à grains très fins, qu'on amenait à une teneur déterminée en matière sèche ; c'était l'extrait de garance, connu dans le commerce sous le nom de « Extrait Meissonier ».

Description des diverses opérations

Epuisement de la garancine. — La première opération de cette fabrication consistait à soumettre la garancine à un épuisement par la benzine chaude. On employait pour cela un appareil lessiveur, composé de trois parties principales :

Pour chaque opération, on chargeait 500 kilogrammes de garancine, et l'épuisement durait 15 heures ; après quoi, on arrêtait la vapeur, on laissait égoutter la garancine, on séparait le lessiveur de la bassine à double fond, et on bouchait la colonne *F* avec le bouchon à vis de sa partie inférieure. Après quoi, on enlevait les dernières traces de benzine par un jet de vapeur qui ramenait, dans des vases de forme spéciale, un mélange d'eau et de benzine ; la simple différence des densités des deux liquides en opérait la séparation.

Séparation de la matière colorante. — Après séparation du lessiveur et de la bassine à double fond, toute la matière colorante de la garancine se trouvait dans la benzine chaude ; on la recueillait en faisant passer ce liquide chaud, à travers un tamis, dans un cristallisoir qui recevait toute la benzine limpide d'une opération, et on laissait le mélange se refroidir. Il se déposait alors une masse de matière colorante sous forme de cristaux de couleur chocolat. On faisait écouler la benzine après refroidissement complet, et cette benzine rentrait en fabrication. La masse solide était, à son tour, recueillie et soumise à la presse, de façon à en extraire le plus de benzine possible. Puis on l'introduisait, en couche mince, dans un réservoir à fond plat, doublé d'une enveloppe de vapeur, à sa partie inférieure, et surmonté d'un dôme avec tête de cornue, munie d'un serpentin réfrigérant. Sous l'action de la vapeur, les dernières traces de benzine étaient éliminées.

Dissolution de la matière colorante. — Pour dissoudre, dans l'acide sulfurique, la matière colorante amenée à l'état indiqué ci-dessus, on prenait 10 bidons, contenant le produit de 10 opérations successives et, sur chacun de ces vases, on prélevait 0 k. 500, qu'on mettait dans une terrine en grès. La terrine se trouvait, finalement, contenir 5 kg d'un mélange provenant de 10 opérations. Sur ce mélange, on versait 15 kg d'acide sulfurique à 66°, et on brassait avec un bâton de verre jusqu'à ce que la dissolution fût complète. Elle se produisait d'ailleurs assez facilement, donnant lieu à un liquide de même couleur que les cristaux, et cela sans résidus appréciables et sans dégagement apparent de gaz.

Précipitation de l'extrait de garance à l'état de pâte. — Lorsque la dissolution était bien complète, le contenu de chaque terrine était versé, très doucement, dans une cuve doublée de plomb et contenant 1000 litres d'eau filtrée en même temps qu'on brassait vivement la masse au moyen d'un râble. Au fur et à mesure qu'on versait dans l'eau la dissolution sulfurique, elle passait du chocolat à l'orangé laiteux. Lorsque la terrine était entièrement vidée, on râblait quelques minutes, pour obtenir la précipitation de la matière colorante à l'état aussi ténu que possible, puis on faisait passer le contenu de la cuve sur un tamis au moyen d'un robinet en grès, et de là dans une barque plate d'où l'on répartissait le liquide sur filtres en laine, pour concentrer la pâte.

Le filtre séparait de la pâte un liquide incolore, acide qui passait à l'égout. La pâte, d'une belle couleur orangée, était soumise à un lavage de 24 heures environ, sous un robinet d'eau filtrée, jusqu'à disparition de toute trace d'acidité ; on obtenait ainsi l'extrait de garance, qu'il ne restait plus qu'à faire égoutter. Le lavage était poussé jusqu'au moment où l'eau sortant des filtres ne donnait plus aucune réaction acide ; à ce moment, on fermait les robinets de lavage jusqu'à une teneur en matière sèche de 18 % environ. 5 kg de matière colorante donnaient donc 28 kg d'extrait de garance à la concentration voulue.

Les filtres après pesage, étaient vidés dans une barque, d'une capacité d'environ 1000 kg de pâte ; on mettait au poids, on râblait fortement pour obtenir, dans la barque, un mélange bien homogène, puis on tamisait le tout dans un second récipient semblable, et on procédait à un essai de teinture, au laboratoire, en se référant à un échantillon type. Suivant le résultat de l'essai, la pâte était, soit additionnée de pâte plus concentrée, soit étendue d'eau, et l'on brassait énergiquement, pour obtenir une homogénéité complète. Si la correction avait été de quelque importance, il était procédé à un nouvel essai au laboratoire, puis, lorsqu'on était bien certain de la mise au type, on embarillait, en faisant passer la pâte à travers un tamis.

C'est ainsi qu'on obtenait et qu'on livrait à l'industrie, en fûts du poids uniforme de 100 kg, l'extrait

Meissonier, produit connu dans le commerce sous le nom d'alizarine pour rouge.

Les premières ventes de l'extrait de garance Meissonier ont été faites en mars 1867, et les derniers fûts ont été livrés en août 1893.

d). Organiques artificielles

III. (*d*) — **INDIGO. (Sur la solubilité de l'— dans le sulfate neutre de méthyle)**, par M. **S. P. PEACHEY.** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **30**, p. 84, 1914).

Le sulfate de méthyle du commerce dissout facilement l'indigo à froid. Comme il renferme toujours un peu d'acide sulfurique on est d'abord tenté d'attribuer cette dissolution à la sulfonation de l'indigo mais il ne se produit pas de sulfonation car après précipitation de la solution par l'alcool l'indigo séparé ne se dissout pas dans les alcalis dilués.

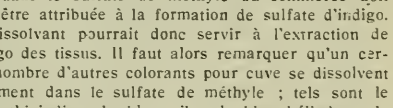
D'autre part le sulfate de méthyle pur exempt d'acide ne dissout que faiblement l'indigo. Il redevient un bon dissolvant après addition de 0.5 % d'acide sulfurique.

On sait que l'indigo se dissout dans l'acide sulfurique à 80 % par suite de la formation d'un sulfate qui est hydrolysé par l'eau. Cette solution se mélange bien au sulfate de méthyle. La dissolution de l'indigo dans le sulfate de méthyle du commerce doit donc être attribuée à la formation de sulfate d'indigo. Ce dissolvant pourrait donc servir à l'extraction de l'indigo des tissus. Il faut alors remarquer qu'un certain nombre d'autres colorants pour cuve se dissolvent également dans le sulfate de méthyle ; tels sont le rouge thioindigo, le bleu ciba, le bleu hélindone, le bleu algol et l'indanthrène. P. CARRÉ.

III (*d*). — **DERIVES DE L'ANTHRAQUINONE (Carbazols —)**, par MM. **F. ULLMANN** et **E. ILLGEN.** (*Berl. Ber.*, t. **47**, p. 380, 1914).

Les carbazols dérivés de l'α-aminoanthraquinone forment des dérivés leucos qui donnent sur coton des teintures solides aux alcalis ; ils diffèrent à ce point de vue des produits de condensation du carbazol avec l'anhydride phtalique et de l'acridine dérivée de la β-aminoanthraquinone qui ne résistent pas aux alcalis.

Ces composés s'obtiennent par l'action de la chaleur sur les dérivés aziminés de l'α-aminoanthraquinone, de préférence en solution dans la diphénylamine.



Les azimides se préparent soit en traitant l'anilino-1-amino-2-anthraquinone par l'acide azoteux, soit en condensant la chloro-1-anthraquinone avec l'aziminobenzène .

P. CARRÉ.

III (*d*). — **PURPUROGALLINE. (Préparation de la —)**, par M. **C. GRAEBE.** (*Berl. Ber.*, t. **47**, p. 337, 1914).

La purpurogalline s'obtient avec un Rt de 30-31 % du Rt théorique par oxydation du pyrogallol au moyen de l'azotite de soude et de l'acide formique, en l'absence d'air, tandis que lorsqu'on opère en solution acétique et en présence de l'air, le Rt ne dépasse pas 20 %. Le produit ainsi préparé est pur sans qu'il soit besoin de le faire cristalliser.

III (*d*). — **NAPHTOFLAVONES ET NAPHTOTHIOFLAVONES**, par M. **S. RUHEMANN.** (*Berl. Ber.*, t. **47**, p. 119, 1914).

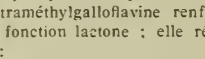
De même que les phénols et les thiophénols, les naphtols et les thionaphtols, à l'état de dérivés sodés, réagissent sur l'éther phénylpropiolique pour former des éthers cinnamiques, la réaction est cependant un peu moins facile. Ces éthers se transforment très facilement en flavones et en thioflavones correspondantes.

Les solutions sulfuriques des naphtoflavones sont fluorescentes ; la fluorescence des solutions de naphtothioflavones est moins marquée.

P. CARRÉ.

III. (*d*). — **GALLOFLAVINE. (Sur la —)**, par MM. **J. HERZIG** et **R. WACHSLER.** (*Monat. f. Chem.*, t. **35**, p. 77, 1914).

La galloflavine se transforme facilement en isogalloflavine, lorsqu'on abandonne sa solution un certain temps au repos, puis qu'on acidule et chauffe. La triméthylisogalloflavine, qui s'obtient avec un mauvais Rt par hydrolyse partielle (perte d'un groupe méthyle) de la tétraméthylgalloflavine renferme un carboxyle et une fonction lactone ; elle répond donc à la constitution :



La présence d'une chaîne lactonique est démontrée par l'action de la potasse caustique et de l'iodure ou du sulfate de méthyle qui fournit un composé renfermant quatre groupes méthoxy et deux groupes éthers sels méthyliques. La saponification de ce dernier fournit un acide bibasique contenant quatre groupes méthoxy. P. CARRÉ.

IV. — FIBRES TEXTILES

a). Généralités

IV *a*). — **PAPIER (Influence de l'air et de la lumière sur la solidité du —)** (*Worlds paper review* 1913, 2ᵉ *sem., page* 788. *Chem. Ztg. Repert.* page 242).

Un papier résistant à une pression de onze kilos n'avait plus qu'une solidité équivalente à huit kilos après une année d'exposition à l'air et à la lumière, à dix kilos exposé à l'air dans l'obscurité à 10.5 kilos sans air ni lumière et à 9 kilos exposé à la lumière, mais sans air. La teinte du premier échantillon était orange, celle du second jaune, celle du troisième jaune clair, et celle du quatrième jaune un peu rougeâtre. G. R.

b). Naturelles

IV. *b*). — **COTON. (Action de l'acide nitrique concentré sur le —)**, par MM. **E. KNECHT** et **A. LIPSCHITZ.** (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1914, t. **33**, p. 116 à 122).

L'affinité du coton pour tous les colorants à l'exception du bleu méthylène est augmentée par le traitement à l'acide nitrique concentré. La solidité augmente dans les premières quinze minutes et diminue ensuite très fortement. G. R.

c). Artificielles

IV (*c*). — **SOIE ARTIFICIELLE. (Sur l'une des causes de l'altération acide de la —, et sur le moyen de l'éviter)**, par M. **P. WEYRICH.** (*Farber Zeit*, t. **25**, p. 114, 1914).

On sait que certaines soies artificielles, et spécia-

lement la soie à la nitrocellulose s'altèrent avec le temps, et qu'il en résulte le plus grand dommage pour les teintures On a démontré que cette altération était due à l'acide sulfurique provenant de l'hydrolyse d'éthers sulfuriques peu stables de la cellulose qui se forment lors de la nitration ; la décomposition de ces éthers sulfuriques est assez rapide au dessus de 100°, et assez lente au dessous de 60°. En fait, l'altération de la soie est moins prononcée lorsque les opérations de teinture sont effectuées à une température inférieure à 60°, mais c'est là un remède insuffisant contre l'altération acide de la soie artificielle. Le meilleur moyen d'éviter cette altération consiste à charger légèrement la soie avec un sel alcalin d'acide faible, comme l'acétate de soude, pouvant neutraliser l'acide sulfurique au fur et à mesure de sa mise en liberté. Les expériences effectuées par l'auteur montrent en effet que si l'on traite la soie par une solution à 8-12 % d'acétate de soude, la teinte de cette soie reste inaltérée, et sa solidité ne diminue que très faiblement après une chauffe à 140° ; tandis que la soie non traitée à l'acétate de soude se tache rapidement et que sa solidité diminue de près de moitié, après une chauffe à 140°. On peut remplacer l'acétate de soude par un autre sel alcalin d'acide faible, tel que le lactate, le formiate, le borax, etc...

P. CARRÉ.

IV *c*). — **CELLULOSE METHYLEE** (*Proc. Chem. Soc.* 1913, **29**, pag. 251, par MM. **W. S. DENHAM** et **H. WOODHOUSE.**

De la cellulose + 2NaOH (15 %) mélangé avec du sulfate de méthyle en excès donne $C_{12}H_{19}O_8$ (O méthylé) on peut acétyler ce corps et même le changer en un produit similaire à la viscose.

G. R.

V. — BLANCHIMENT

a). *Théorie et généralités*

V *a*). **BLANCHIMENT (la dynamique du —), S. H. HIGGINS** (*Proc. Chem. Soc.* 1913, **29**, page 258).

En blanchissant du tissu de lin, l'auteur s'arrêta à la formule suivante :

$$HOCl = HCl + O$$

pour exprimer le sens de la réaction.

G. R.

V (*a*). — **MATIERES COLORANTES NATURELLES. (Action des agents de blanchiment sur diverses —)**, par M. **R. L. TAYLOR.** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **30**, p. 85, 1914).

L'auteur montre que le lin brut renferme au moins deux matières colorantes; l'une qui est décolorée par l'acide hypochloreux mais sur laquelle les hypochlorites sont sans action ; l'autre qui est décolorée par les hypochlorites et inaltérées par l'acide hypochloreux. Ce fait explique que l'on ait pu considérer le chlore et les hypochlorites comme étant sans action sur les matières colorantes du lin brut.

Il paraît en être de même du coton brut, car la décoloration de celui-ci par le chlore ou l'acide hypochloreux n'est jamais complète, mais le devient par l'action ultérieure d'un hypochlorite. Tandis que le lin renferme des quantités à peu près égales de ces deux matières colorantes, la proportion de colorant inattaquable à l'acide hypochloreux est beaucoup plus faible dans le cas du coton. On sait que le coton américain est plus foncé que le coton égyptien ; cela tient à ce qu'il renferme plus de colorants, et non à ce que les colorants sont différents .

Ces deux groupes de matières colorantes se rapprochent par un point, qui est l'influence retardatrice d'un excès de soude sur leur décoloration. Il semble que les meilleures liqueurs de blanchiment pour le lin et le coton soient celles qui ne renferment que peu ou pas d'alcali libre, mais plutôt un léger excès de chlore ou d'acide hypochloreux. L'hypochlorite de chaux renfermant toujours de la chaux libre il est important de neutraliser cette chaux qui peut nuire au blanchiment. L'expérience montre en effet que si l'on plonge des échantillons de lin dans des solutions renfermant une même quantité de chlore actif, et dont l'excès de chaux est partiellement ou exactement neutralisé par l'acide chlorhydrique, celui dont le blanchiment est le meilleur est celui qui est traité par la liqueur dont la chaux libre est exactement neutralisée.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

a). *Théorie et généralités*

VII *a*). — **TEINTURE. (Contribution à l'histoire de la —)**, par M **JULIUS HUBNER** (*J. Chem. Soc. Ind. Manchester Section*, 1913, XXXII n° 22, p. 1043). (Suite, voir *Rev. gén. mat. col.*, mai 1914., p. 149).

Il nous donne une description des plus soignées sur la préparation et le travail de la guède dans un article intitulé « Pour teindre en bleu un drap de lin». On utilise pour cette teinture une barrique de la contenance d'une demi-mesure hollandaise (la vieille mesure hollandaise vaut à peu près 40 gals.), avec 3 livres de son de froment, 3 livres de cendres, 1 livre d'herbes vertes ; on remue tout cela dans la bassine et le fait bouillir le temps de 3 ou 4 paternoster ; on prend alors une demi-livre de guède, la dilue dans l'eau pure et la laisse couverte un quart d'heure ; on l'apprête dans la barrique, le liquide chaud se mélange à lui et on regarde si la teinture vient ou si la couleur devient verte. Il décrit ensuite l'immersion du drap, suivie de sa torsion et on le « laisse ainsi deux ou trois heures, jusqu'à ce qu'on voie la teinte apparaître et on vérifie si elle est convenable. »

De ce mode de préparation, nous pouvons déduire que l'indigo véritable n'était pas employé et que la matière colorante employée était celle des cuves de guède ou la fleur de cuves d'indigo employées dans d'autres régions, Pline nous dit qu'on l'employait en peinture. Nous le trouvons dans l'anglais primitif sous diverses appellations.

Parmi les autres ingrédients mentionnés par Mascall citent : la guède jaune, les graines de Bloemen (mot hollandais), la laque, le safran, la couperose, le sel ammoniaque » ; ce dernier était utilisé avec la guède du Brésil, l'urine putrifiée servait à colorer le cuir en rouge et la farine à obtenir ces couleurs bleues.

« Endir » et « Endiz » sont aussi mentionnées comme colorants en bleu. J'y reviendrai quand je tenterai de l'histoire de l'indigo et de la guède. Dans le but d'obtenir une couleur verte, on em-

ployait « les feuilles d'une plante dite ombre de la nuit » qu'on mélangeait avec de l'alun. Pour teindre le cuir en rouge, un mélange de chaux vive et de guède du Brésil. « Les baies de sureau... les bourgeons du prunellier et de l'aubépine... que vous devez trouver au mois d'août... les écorces de grenadiers... la peau des oranges sèches » étaient spécialement employés dans la teinture des peaux.

Une recette des plus curieuses est donnée pour teindre sur peaux avec la garance appelée « Rudia tinctorum ». Les peaux sont d'abord préparées « avec une lessive de vin blanc... auquel on ajoute du sel et des cendres, des coquilles de crabes ou d'écrevisses de mer » ; elles sont alors teintes avec de la garance et de l'alun.

La manière d'obtenir le noir par le procédé ordinaire des femmes de la région est décrite dans les termes suivants (ce qui montre que la teinture à domicile était pratiquée par les femmes) : « elles battent tout d'abord avec soin leurs vêtements ou autres draps et placent draps et « écorce et sciure de bois d'aulnoie » en couches alternées; elles font bouillir le tout ». A la place de l'aulne on peut employer une des matières suivantes : « bois de prunier, de prunellier, de l'ocre des pommes vertes, des enveloppes de noix verte, des fruits de fougère et de rames.

Un autre point de grand intérêt doit être mentionné, à savoir celui de la préparation de solutions ou « Eaux » pour la teinture ; les eaux étaient faites pour la teinture à domicile et vendues aux habitants de la campagne. Ainsi nous trouvons une « eau noire » et une « eau rouge » pour teindre. Ces eaux agissaient par précipitation de la matière colorante et pour fixer celle-ci plus solidement sur la fibre, on ajoutait un peu de gomme arabique.

Le 21 octobre 1607 (14e année du règne de James I) paraissent sous le titre « Pétition de David Ramsay pour obtenir un privilège en teinture » des considérations pour l'industrie de la teinture en Angleterre, « montrant clairement l'imperfection de l'état actuel et ce que se permettent les artisans qui disent devoir se servir du bois de campêche de bien meileure manière que jusqu'à nos jours ».

Une licence est donnée le 23 août 1604 à M. Arthur Astur d'employer et de vendre pendant 41 ans certaines espèces de bois nécessaires en teinture, tandis le 21 septembre 1607, des droits d'importation sont portés sur le bois de campêche et d'autres espèces de bois utilisés à teindre les étoffes.

Le fait que les teinturiers étrangers furent très employées en Angleterre est montré par les lettres de naturalisation accordées le 20 janvier 1608 à « Simon Russe et Peter Carpiner, teinturiers de Flandres ».

La prohibition de l'importation du bois de campêche rendit nécessaire en 1608 (13 juin) l'émission d'un mandat de 4.000 livres, payables au prince de Dunbar, pour le compenser d'une imposition sur le bois de campêche et les bois du Brésil, qui lui avait été antérieurement garanti au lieu et place d'un brevet, cassé par le Parlement, pour la manufacture exclusive du bois de campêche.

La soie a toujours été au XVIIe siècle teinte en grandes quantités en Angleterre ; un acte daté du 22 janvier 1608 en fait foi: « Dans le but de plaire à Sa Majesté ; nous avons cherché le meilleur remède à apposer aux abus et contrefaçons de la teinture de la soie en noir... il est défendu de teindre, en Angleterre ou dans le pays de Galles, la la soie brute dans la couleur appelée « noir de charbon » ou « Londen heary weight black » mais on doit employer le noir dit lumineux (light weight) ; et le poids de toute bonne soie brute ne doit pas augmenter, par la teinture ou quelque autre manière, de plus de 6 onces par livre, et de plus de 8 onces, si c'est de l'organsin.

Le 21 octobre 1608, nous lisons qu'on a trouvé une matière permettant de fixer le bois de campêche car « elle est seule fixe et apprête l'étoffe et assure la teinture en vraies et fidèles couleurs au bois de campêche .» Le Lord-Maire de Londres réunit tous les teinturiers et examina avec eux si ils désapprouvaient toujours l'emploi du bois de campêche ou si le contraire était prouvé. Ils dirent alors que le bois de campêche améliorait la teinture.

Ce document contient des passages assez curieux. Il est établi que la plupart des teinturiers marquent dans leurs livres, comme achat : bois de teinture jaune, au lieu du bois de campêche ; ils évitent ainsi des droits de douane et il en pénètre ainsi plus dans le royaume, qu'il n'en entre en payant les droits ; et si ils renonçaient au bois de campêche, il y aurait beaucoup d'avantages aux finances de sa Majesté, qui se rattraperaient amplement sur l'importation de garance, de guède ou de cochenille. En 1610, il est question du « coton bombazin », qui était composé d'ailleurs très probablement de laine filée et de soie, dans le passage suivant : « de la répression des fraudes journellement commises dans la fabrication du bombazin et la teinture de la soie »...

Les privilèges garantis aux marchnads « adventurers » portaient évidemment ombrage et dommage aux marchés du tissage et de la teinture, comme le montre l'acte suivant intervenu le 29 mars 1610. « Les marchands adventurers » devront soit payer au roi 50.000 L. S. par an, soit dénoncer le contrat traité par Lord Felton, ce qui a d'ailleurs des inconvénients dangereux. Les travailleurs en drap et les teinturiers menaient la vieille compagnie et particulièrement Sir Lionel Cranfield. Les Lords négocient avec elle pour qu'elles s'occupe d'eux » et plus tard nous lisons une pétition au Roi « des artisans foulonneurs et fabricants d'étoffe et des teinturiers, pour qu'il commande aux « marchants adventurers » de les employer, étant donnée leur grande détresse ».

L'usage du bois de campêche était toujours et à nouveau considéré comme dangereux en 1615 ; comme le montre et la garantie à Rich. Billes, de

Londres, « d'une charge consistant à saisir et brûler tout bois de campêche ou fausse guède de teinture introduits dans le port de Londres ».

En 1619, nous trouvons un acte pour la réponse de la teinture, alléguant le grand nombre des teinturiers et les grands abus et fraudes de cette industrie : « Un arrangement intervient entre quatre marchands de soie et quatre teinturiers, pour que toutes les soies de cette nature soient teintes dans leurs ateliers et que le reste des teinturiers vint travailler avec eux » ceci fut considéré comme un traité illicite et cassé par autorité supérieure.

James I, le 26 juin 1619, donna pouvoir à sir Thos. Coventry, pur tenir avec les marchands et les teinturies en soie une conférence pour la réforme des abus dans la teinture. Le 12 juillet de la même année, un monopole est garanti à Georges Wood pour l'impression, « monopole de 31 années, pour l'impression en couleurs des draps de lin, dans toute l'Angleterre et le pays de Galles ».

James Ier, le 29 février 1620 fit aussi encore paraître « une loi défendant en général l'importation du bois de campêche, mais permettait à sir Thos. Crampton d'en importer 50 tonnes annuellement pour les besoins ordinaires de la teinture... tout le bois de campêche importé étant condamné à être saisi, la moitié en étant brûlée et l'autre vendue au profit de l'agent ayant fait la saisie au prix de 6 L. par tonne à sir Thos ».

Les teinturiers ne semblent pourtant pas avoir tenu grand compte de ces interdictions, car le 20 février 1622 « les directeurs de la « Dyers Company » de Londres faisant une enquête sur des draps frauduleusement teints, trouvèrent dans la maison de Daniel Hilbergen et Peter Colzie, tous deux étrangers, la détestable et perfide teinture appelée bois de campêche et du drap teint avec. Ils essayèrent de le saisir mais les femmes et les serviteurs des susdits les en empêchèrent par la force ».

La prohibition de l'usage du bois de campêche et le fait que de grandes quantités de matières étaient toujours envoyées à des teinturiers étrangers, firent que les teinturiers anglais tombèrent dansune profonde détresse ; en 1622, ils pétitionnaient pour que les teinturiers étrangers ne puissent acheter du drap chez nous.

La garance n'était probablement pas cultivée chez nous avant 1621, car nous trouvons au 22 janvier de cette année un brevet garanti à William Shipmann pour « exercer, pratiquer et mettre en usage, la manière de semer, planter et mettre en valeur, la plante dite garance ».

Les difficultés rencontrées par la « Dyers Company » dans sa vérification des teintureries donnèrent lieu à une demande de la compagnie au gouvernement le 30 juillet 1628 et « la 20e année du règne du roi James, le conseil garantit un acte pour la Compagnie pour une meilleure exécution de la charte, en ce qui concerne la recherche des falsifications en leur métier, les enquêteurs ayant parfois été repoussés par des gens qui tenaient leurs portes closes, et lançaient leurs serviteurs et des dogues sur les visiteurs ».

L'application de l'étain dans la teinture en écarlate par la cochenille remonte aux environs de 1630. Bien que certains disent que la découverte fut faite par un Allemand nommé Kuster ou Kuffler, il n'y a pour nous pas de doute que le procédé n'ait été accidentellement trouvé par un Hollandais nommé Cornélius Drebel de Alkemaar, qui était un commerçant et non un chimiste, comme on l'a dit souvent à tort. Kuffler était un teinturier de Leyden à qui Drebel transmit les détails de sa découverte et qui les mit en valeur dans sa teinturerie. Après lui, la couleur fut appelée couleur de Kuffler et plus tard Ecarlate de Hollande. Un Flamand nommé Kepler en introduisit le secret en Angleterre vers 1643, date à laquelle la première maison de teinture pour le nouvel écarlate fut établie à Bow près Londres. Après beaucoup d'années la couleur fut connue sous le nom de teinture de Bow. On voit du reste d'après les remarques faites par Boyle (1652), que le procédé ne resta pas longtemps secret.

D'après Anderson, il n'est question pour la première fois de calicots teints qu'en 1631 et encore ne sont-ils cités que comme importation de l'Est India Company.

David Ramsey, dans le brevet qu'il prend le 20 janvier 1634 (n° 68) décrit un nouveau procédé « pour teindre les étoffes de lin ou de laine, les soies et autres objets manufacturés, dans n'importe quel genre de couleur, sans l'aide ni l'emploi de la cochenille; les couleurs obtenues doivent être considérées comme aussi parfaites et aussi durables que n'importe quelle couleur en grains teinte avec la cochenille et la teinture n'est obtenue que par l'emploi unique de matières croissant naturellement sur les propres territoires de notre empire ».

Le document suivant est d'un intérêt spécial car il se rapporte aux teinturiers et à la teinture en Lancashire à la date de 1635. C'est une pétition adressée à Charles Ier par William Forth, maire de Wigan, dans laquelle il affirme que « les teinturiers de Wigan, Prescott, Ormskoik et Bolton sont lésés par les tondeurs de moutons de ces régions, qui monopolisent entre leurs mains les draps de laine, et que les teinturiers ne peuvent obtenir aucun travail, à moins qu'ils ne teignent à un tarif tel, qu'il laisse aux tondeurs de moutons un bénéfice de 1 penny par yard ». Cette pétition est suivie d'une autre faite par les teinturiers mêmes, dans laquelle ils répètent que les « tondeurs de moutons et foulonniers des susdites paroisses ont accaparé dans leurs mains la teinture de drap de laine de ces régions et ne consentent à en donner à teindre que si le teinturier donne au tondeur un bénéfice de 1 penny par yard ».

Un document des plus curieux est contenu dans une communication datant de 1637 (Charles Ier) dans laquelle Edouard Daniel dit que « cette laine de couleurs variées peut être teinte aussi bien avec du charbon qu'avec du bois et pour nous, à Londres, nous avons avantage à teindre la laine, les

draps, les soies et autres matières avec du charbon ». Je n'ai pas été capable de trouver dans la littérature primitive quelque référence à ce charbon particulier en ce qui concerne son emploi en teinture, sauf que GÉRARD nous informe qu'il est identique avec les liserons de mer ou Souclanelles qui possèdent des propriétés astringentes.

En 1642 il y avait encore chez nous un grand nombre d'étrangers dans la teinturerie ; comme en fait foi l'acte suivant qui impose aux teinturiers de draps ou d'étoffes, nés à l'étranger, le paiement d'une certaine somme au roi, s'ils veulent que leurs commerces continuent à être tolérés. (14).

Selon ANDERSON (11), en 1654, les draps anglais les plus fins étaient immédiatement envoyés en Hollande pour être teints et apprêtés, mais en 1667 « un gros teinturier de Netherland, vint en Angleterre avec ses ouvriers et reçut divers encouragements de la couronne pour instruire nos artisans de teinture et d'apprêt sur nos draps de laine les plus fins ».

L'année 1167 est du reste d'un intérêt particulier en ce qui concerne l'histoire de la teinture. C'est en cette année que fut créée à Paris la manufacture des Gobelins pour la fabrication de tapisseries et autres matières d'ornement mobilier. La fabrique fut construite par deux frères, Gilles et Jean GOBELIN, mais le peuple avait à cette époque si peu de foi dans l'entreprise, qu'elle fût dénommée la Folie-Gobelin. Plus tard, quand le succès de l'établissement fut devenu un fait accompli, son nom devint celui d'« Hôtel Royal des Gobelins ».

Bien que nous ayons vu que le Gouvernement anglais d'alors prêtait une certaine attention à l'art de la teinture, les mesures qu'il prit pour l'avancement de cette industrie ne consistèrent guère pratiquement qu'en interdictions sur l'importation et l'usage de certaines matières employées en teinture. Au même moment, le gouvernement Français était engagé dans des considérations beaucoup plus sérieuses, à savoir la publication d'instructions aux teinturiers, destinées à asseoir l'état de cet art. Car nous trouvons que Jean-Baptiste COLBERT donna en 1669 des instructions à D'ALBO pour qu'il étudie les règles et réglementations de la teinture ; et de cette enquête sortit en 1672 à Paris une « Instruction générale pour la teinture des laines de toutes couleurs et pour la culture des drogues ou ingrédients qu'on y emploie ».

La division de tous les teinturiers en « teinturiers en bon teint » et « teinturiers en petit teint » existait déjà dans un règlement français de 1383.

BANCROFT (15) nous apprend qu'en 1862 la Royal Society, alors récemment fondée chargea, à sa réunion du 30 avril, M. HAAK de traduire « Plictho » en anglais. Ceci est une preuve que ce n'avait encore jamais été fait.

Sur la demande de la Royal Society, sir WILLIAM PETTY rédigea une « contribution à l'histoire de la pratique commune de la teinturerie », qui fut imprimée en 1667 dans l'« Histoire de la Royal Society de Londres » de Thos. SPEAT. Les extraits suivants de cet estimable ouvrage sont une claire peinture des méthodes et des matières employées en teinture au temps de PETTY. Après avoir décrit l'emploi du soufre pour le blanchiment des soies et des laines, il dit que : « Je parlerai pour finir de manières de colorer la laine, le lin, le coton, la soie, les poils et les fils et toiles de ces matières, à l'aide de bois de diverses essences, de racines, de graines, de chaux et enduits, de sels, de lessives, d'eaux, de chauffage, fermentations et macérations et autre grande variété de procédés ».

On trouve plus loin un exposé plus détaillé des matières employées : « Fer et acier pour tous noirs solides, dits noirs d'Espagne... pour le noir de Flandre ils utilisent la couperose, la limaille de fer et ce qui reste dans l'auge des meules à effiler... l'étain pour la teinture des rubans, pour l'écarlate... la litharge, pour ajouter du poids à la soie teinte... l'arsenic dans certaines contrées... le vert de gris, par les teinturiers sur lin, pour leurs couleurs en jaune et vert... l'alun, dont l'effet et l'usage véritablement utiles me semblent assez obscurs malgré tout ce que j'ai pu lire et entendre des teinturiers à son sujet ».

Les différents buts dans lesquels on employait alors l'alun en teinture sont très complètement discutés et il arrive à la conclusion suivante : « En foi de quoi je conclus (je ne donne cette conclusion que comme la plus probable), que le rôle de l'alun est d'être un lien entre le drap et la couleur ».

Parmi les autres ingrédients employés à cette époque par les teinturiers, il mentionne : «... la chaux est très usitée pour la préparation des cuves de bleu... l'animal de la famille cochenille... l'urine d'un homme de peine, gardée très longtemps jusqu'à ce qu'elle pue... le miel... le jaune d'œuf et la noix de galle ».

La différence d'action en teinture des eaux douces et des eaux dures (calcaires ou non) fut alors clairement comprise, ainsi que la différence de couleurs obtenues avec la même matière et des eaux différentes ; et la remarque suivante le montre clairement. « Il y a deux sortes d'eaux utilisées par les teinturiers, à savoir l'eau de rivière et l'eau dure. Cette dernière est utilisée pour les rouges. Elle est nuisible pour les bleus et fait les jaunes et les verts pareils à la rouille ».

« L'eau est appelée par les teinturiers « liqueur blanche », ce qu'ils appellent « liqueur » tout court est leur eau de son.... qui est actuellement employée pour teindre des matières colorantes douces comme la garance ». Il décrit la fixation de la matière colorant de la garance à l'aide de l'empois de son. Il répète encore un certain nombre de matières déjà mentionnées, mais y ajoute les suivantes : « le bois d'aune, le quinquina, la grenade, les pelures, les peaux de fruits, les écorces de noix et racines de noyer, l'écorce de jaune chêne et la sciure de bois du même arbre ; l'écorce du pommier sauvage, la noix de galle et le su-

mac,... le bois de campêche, le vieux bois de teinture jaune, la garance,... la guède, l'indigo, la gaude, les résinés, le curcuma ou safran d'Inde..., la cochenille, les safrans, les buis de Kermès et le bois de Sandal, ce dernier étant rarement employé et le Kermès peu fréquemment... l'arnica et le jeune fustic ».

En ce qui regarde la gaude, espèce d'herbe à jaunir, il nous dit que « cette plante est très cultivée à Kent, pour l'usage des teinturiers de Londres ».

Une remarque très curieuse, et qui mérite à ce point de vue d'être mentionnée est la suivante : « La suie du bois est d'un bon usage en teinture ».

Il établit « que cette suie contient en elle-même une couleur et un sel... la couleur naturelle qu'elle teint d'elle-même et celle du miel ; mais c'est le point de départ de beaucoup d'autres couleurs sur la laine et le drap ; elle n'est pas utilisée pour autre chose ».

Du passage suivant, nous pouvons conclure qu'un procédé de charge était employé du temps de Petty : « Quelques-unes des matières de teinture, sont employées pour lier et forcer à tenir une couleur, d'autres à la porter, d'autres à donner du lustre à l'étoffe, d'autres à décharger et enlever la couleur soit en entier soit en partie pour éviter et combattre la fraude, qui consiste à alourdir les matières teintes, quand elles sont coûteuses ». Malheureusement, il ne fait pas mention des matières particulières utilisées pour la charge.

En ce qui regarde l'ébullition et la charge de la soie, il nous dit qu'une livre de soie brute « perd 4 onces par le départ des gommes et enduits naturels, et que cette soie lessivée peut être portée, des douze onces restant à au-dessus trente onces, si elle est teinte en noir avec des matières convenables.

En conclusion de ces remarques, il exprime la ferme croyance qu'un secret ne peut pas être conservé pendant un temps appréciablement long, car « il n'y a pas de sentinelles... et un procédé, trouvé par des particuliers devient vite commun ». Il est donc certain que la teinture de l'écarlate à la cochenille était généralement connue et communément pratiqué en Angleterre avant 1667.

On trouve dans l'exposé des motifs d'actes de la treizième et de la quatorzième année du règne de Charles II, la déclaration suivante : « Par l'ingénieuse industrie des temps modernes, les teinturiers d'Angleterre sont capables de fixer les couleurs au bois de campêche, de telle sorte qu'à l'usage elles se révèlent aussi durables que les couleurs obtenues avec n'importe quelle autre espèce de teinture à la guède ». Ceci servit de raison à abroger les statuts d'Elisabeth et on ne peut guère mettre en doute que ces déclarations ne soient dues qu'à de fortes influences et pressions exercées par les teinturiers, car toutes les méthodes essayées pour fixer les couleurs obtenues avec le bois de campêche ont certainement échoué.

Selon Anderson, l'impression du calicot ne fut organisée pour la première fois à Londres qu'en 1676. La même année, un brevet fut consenti à William Sharvin pour « un procédé rapide et nouveau d'impression du drap de calicot, à l'aide d'une presse à rouleaux, procédé seul et fidèlement employé pour l'impression et le traitement de ces espèces d'étoffes dans les Indes, et qui n'avait encore jamais été employé dans notre royaume d'Angleterre où le pays de Galles ».

En 1677, fut publiée à Genève une édition latine des travaux de Robert Boyle, dont une édition anglaise avait paru à Londres sous le titre « Les travaux de l'honorable Robert Boyle ». Nous y lisons que Boyle connaissait un Hollandais aveugle, John Vermaasen, qui discernait les couleurs avec ses doigts, le noir étant le plus rude au toucher et il cite encore de plus le cas d'un comte de Mansfield, qui, aveugle, distinguait au toucher, le blanc du noir.

Par une lettre de H. Olenburg à Boyle, datée du 25 août 1664, il est établi que Boyle a étudié la question de la fixation des couleurs au bois de campêche, et il lui appartient ainsi qu'à nous-même et au docteur Merret d'étudier un procédé pour fixer toutes sortes de couleurs.

Je trouve encore des informations assez intéressantes concernant la teinture, dans un livre écrit par G. Markham, publié à Londres en 1683, intitulé : « La maîtresse de maison anglaise ». Après avoir discuté la préparation de la laine, du chanvre et du lin, parlant de la maîtresse de maison, il dit que : « Ceci fait, elle doit envoyer ces matières chez le teinturier, pour y être teintes d'après sa propre convenance, mais comme je ne voudrais pas voir notre maîtresse de maison ignorante en quelque objet qui se présente à sa connaissance, je vais montrer ici... comme, opérant seul, elle doit traiter sa laine pour la teindre en toute couleur convenable à son usage. Les méthodes données sont imparfaites, mais les résultats obtenus peuvent avoir été aussi satisfaisants que ceux que donnerait de nos jours la teinture à la maison. Une de ces instruction mérite une mention spéciale car elle est un autre exemple d'une méthode de teinture où la suie soit employée : « Faites d'abord bouillir votre laine dans un mélange d'alun et d'eau, laissez refroidir, mélangez bien intimement de l'urine et de la suie de cheminée, faites bouillir votre laine dedans ».

L'année 1685 comporte une mention spéciale car à cette date, un grand nombre d'habiles teinturiers nous vinrent de France, à la suite de la Révocation de l'Edit de Nantes. Cette mesure coûta à la France plus de 500.000 de ses sujets les plus utiles et les plus industrieux, dont 70.000 environ vinrent s'établir en Angleterre.

Tandis qu'à cette fin du XVIIe siècle, l'impression du calicot n'était encore que dans l'enfance en Europe, l'Inde produisait déjà en cette matière des travaux de toute beauté par la combinaison de l'impression et de la teinture. On trouve une description très remarquable et très claire des procédés employés dans les lettres d'un mission-

naire, le père Cœurdoux (vol. XXVI. Recueil de lettres édifiantes), communiquées à l'Académie royale des Sciences de Paris par l'abbé Mazas (Mémoires des Scavans Etrangers, tom. IV, Bancroft, p. 350). J'en donnerai ici un bref résumé. Le teinturier et imprimeur sur indienne y reconnaîtra la similitude entre les procédés employés dans ces temps anciens et nos méthodes modernes.

Le drap partiellement blanchi par le tisseur était d'abord porté juste au-dessus de la chemise par le teinturier et sa famille pendant huit ou dix jours Ceci était suivi de diverses macérations dans l'eau additionnée de crottins de moutons ou de chèvres, battage, lavage et séchage par exposition au soleil, trempage dans un extrait composé de lait de buffle additionné des parties externes du fruit du myrobolan jaune ; on exprime le liquide et on sèche. On faisait subir au drap pression et friction par le moyen de rouleaux de bois, dans le but d'obtenir une surface suffisamment lisse pour étendre les mordants avec un patron. Les noirs étaient produits par une solution ferrugineuse, obtenue par dissolution de fer dans du vin de palme fermenté mélangé d'eau où l'on avait fait bouillir du riz. Dans le but de produire une teinte bleue, le drap était placé dans du fumier de mouton ou de chèvre, lavé et séché. Le patron et le dessin de la partie bleue était tracé avec du charbon de bois, toutes les autres parties recouvertes avec de la cire fondue et la pièce teinte dans la cuve d'indigo. La cire était alors enlevée au moyen d'eau chaude, le drap rincé, séché, battu et alors bouilli avec de la terre à foulon. Ceci était suivi du lavage, séchage, battage, huilage au lait de buffle et de myrobolan. Pour le rouge, un mordant à l'alumine ; pour le violet, un mélange de celui-ci avec un mordant au fer étaient étendus sur le drap, qui était alors séché au soleil, lavé à l'eau et finalement teint avec certaines racines, probablement la garance. Les étoffes étaient finalement lavées avec de l'eau aux crottes de chèvres, lessivées et blanchies au soleil dans le but d'éclaircir les blancs. Le jaune et le vert étaient alors peints au patron, respectivement sur les parties blanches et verts, par l'usage de l'alun, noix de galle, peaux de grenade et safran d'Inde.

Je me suis forcé d'arrêter mes remarques avec la fin du XVIIe siècle car les progrès faits pendant le XVIIIe sont trop marqués et étendus pour prendre place dans ces notes. Pour la même raison, l'histoire des matières colorantes, prise chacune dans leur individualité a dû en être exclue, mais j'espère réparer sous peu ces omissions devant vous.

Comme le montre le titre de cette note, je n'ai pas la prétention d'y être complet, spécialement en ce qui regarde l'histoire de la teinture en Orient, mais j'ai consciencieusement étudié les publications originales de valeur du British Museum ou d'autres bibliothèques et j'ai cherché à tirer correctement parti de la littérature ancienne.

Je conclus avec ces mots que Beckmann, l'inventeur de la science technologique et le créateur du mot « technologie » met à la préface de son « Histoire des Inventeurs » : « Je suis convaincu que beaucoup trouvèrent ici des faits qu'ils pourront juger indignes du travail que je leur ai porté ; mais ceux qui savent combien différents sont l'ordre d'élévation d'un jugement et son degré d'utilité, ne feront pas fi des miens ».

Ecole Municipale de Technologie,

Victoria Université, Manchester.

Littérature

(1) « Textrinum antiquorum ». Résumé de l'art du tissage chez les anciens, par James Yates 1843.

(2) Histoire naturelle de Pline le Jeune.

(3) « Essai d'une histoire de la teinture depuis les origines » Joh. Nic. Bischoff. Stendal. 1780.

(4) « Histoire des Inventions, Découvertes et Origines », par Johann Beckmann.

(5) « L'art de teindre la laine, la soie et le coton », Hellot. Macquer. Le Pileur d'Apligny, 1789.

(6) « Nouveau dictionnaire anglais », James A. H. Murray, 1888.

(7) « Histoire et principes du tissage », par A. Barlow, 1879.

(8) Calendar of Patent Rolls. Publics Record office.

(9) Dr Charles B. Plowght. Collection de pamphlets.

(10) « Mémoires sur la vie de Londres et Londres », Henry Thomas Riley, 1868.

(11) « Etude historique et chronologique de l'origine du commerce », Adam Anderson, 1764.

(12) « Histoire de Londres depuis sa fondation par les Romains jusqu'à nos jours », William Maitland, Londres, 1739.

(13) « Lettres et papiers du règne de Henry VIII », James Gairdner et J. S. Brewer.

(14) Collection des papiers d'état, série intérieures.

(15) Recherches expérimentales sur la philosophie des couleurs fixes et le meilleur moyen de les produire, par teinture, impression », Edward Bancroft, Londres 1813.

(16) « Histoire générale des plantes », John Gerarde, Londres 1636.

P. Huchet, trad.

VII. (a). — **LAINE. (Le développement du groupe aminé de la —)**, par MM. **M. FORT** et **L. L. LLOYD.** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. 30, p. 73, 1914).

Les auteurs comparent la condensation des amines sur l'acide β-naphtoquinone-sulfonique avec la fixation de ce dernier composé sur laine. Cette condensation donne des composés *p*-quinoniques du type :

Par ébullition de la laine avec une solution de naphtoquinone-sulfonate de potassium, celle-ci prend une coloration brune, par suite de la condensation avec les groupements aminés de la laine (il y a élimination de SO^3KH). La teinte, obtenue est rouge brun en présence d'une trace d'acide et brun olive en présence des alcalis. La couleur disparait par un traite-

ment à l'hydrosulfite, mais reparaît à l'air surtout en milieu légèrement alcalin.

Lorsqu'on traite préalablement la laine par les alcalis dilués on augmente la réactivité des groupements aminés de la laine ; cet effet est plus marqué par ébullition de quelques minutes avec une solution dilué de carbonate de soude par un traitement à la lessive de soude froide et concentrée. L'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur la laine diminue beaucoup l'affinité de la laine pour les colorants acides, celle-ci n'est alors plus colorée par l'acide β-naphtoquinonesulfonique ; au contraire un court traitement à chaud par l'acide sulfurique dilué de son poids d'eau augmente l'affinité de la laine pour l'acide β-naphtoquinonesulfonique et pour les colorants acides comme le Bordeaux B, un acide plus dilué agit de même mais de façon moins prononcée.

Il semble donc que l'hydrolyse de la laine par les acides ou les alcalis développe les groupes aminés suivant une réaction que l'on peut représenter par le schéma :

L'influence de divers autres réactifs et de certaines opérations comme le vaporisage et le décatissage sur la teinture de la laine peut s'expliquer d'une manière analogue.

P. CARRÉ.

VII (*a*). — **TEINTURE EN CUVE. (Action des solutions salines sur la —)**, par M. **HALLER.** (*Farber. Zeit*,, t. **25**, p. 8, 1914).

Dans le brevet anglais N° 27.742/08, les Farbenf. v. F. Bayer et Cie recommandent l'addition de benzylsulfanilate de soude lors de la teinture en bromindigo. On obtient ainsi des nuances plus vives et plus intenses. La même action se produit sur la plupart des teintures en cuve. Lichtenstein (*Farber Zeit.*, 1912-1913) explique cette influence du benzylsulfanilate de sodium par une diminution de l'adsorption, laquelle se produit également par addition de protalbate de sodium. Cette façon de voir est confirmée par les recherches de l'auteur. L'examen ultramicroscopique d'une solution de bleu hydrone additionnée de benzylsulfanilate de soude montre en effet que ce dernier augmente le degré de dispersion des particules en suspension. L'addition de bicarbonate de soude et plus encore l'addition de soude caustique au bain augmente le nombre des micelles ; ceci montre qu'il est avantageux d'ajouter de l'alcali avant la réduction par l'hydrosulfite. Les mêmes phénomènes s'observent avec la solution d'écarlate hélindrone S. Le benzylsulfanilate de sodium ne semble pas pouvoir être remplacé par le chlorure de sodium ; il n'agit donc pas comme électrolyte ; il ne paraît pas non plus jouer le rôle protecteur de colloïde comme le fait le protalbate de sodium. Il s'agit en augmentant le degré de dispersion du colorant et en facilitant par cela même sa réduction complète .

Le benzylsulfanilate de soude peut être remplacé par d'autres dérivés aminosulfobenzyliques, ou par l'acide sulfanilique.

P. CARRÉ

VII (*a*). — **LA TEINTURE DU BOIS VIVANT.** (*Prometheus*, 1914, t. **25**, p. 400).

Les couleurs d'aniline comme le vert malachite et le bleu méthylène donnent des teintes égales introduites dans le hêtre, par des trous creusés dans le tronc.

VII (*a*). — **TEINTURE. (Une nouvelle théorie de la —)**, l'absorption par M. **G. de GIORGIEVIES**, (*Chem. Ztg.*, t. **42**, p. 445 et 446).

En examinant attentivement la réaction des acides sur la laine, l'auteur a trouvé une nouvelle théorie de la teinture .

La théorie chimique fut la première qui fut admise bien qu'elle n'eut pas pu expliquer un grand nombre de faits, mais telle quelle l'affinité chimique avait parue nécessaire à tous pour la production d'une teinture. WITF avait établi une nouvelle théorie en 1890 d'après laquelle une solution *rigide* du colorant se formerait sur la fibre, théorie difficile à accepter et à défendre.

Une solution est la répartition totale et homogène d'un corps dans un autre. Veut-on par exemple constater si un colorant se *dissout* dans la fibre, il faudra établir sa répartition entre le bain et la fibre dans des concentrations variables. Si la répartition est égale, si par conséquent 50 % du colorant ont été absorbés par la fibre, nous aurons la formule :

$$\frac{C \text{ bain}}{C \text{ fibre}} = \text{Constante} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{I}$$

(C bain est la quantité du colorant dans le bain après la teinture ;

C fibre est la quantité du colorant absorbé par la fibre).

Le colorant est homogènement réparti sur la fibre, il est *dissout*. Cette loi a été établie par HENRY.

Pour la loi de WITF on obtiendrai la formule :

$$\sqrt[X]{\frac{C \text{ bain}}{C \text{ fibre}}} = \text{Constante} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{II}$$

X .. 1. Si X était égal à 1, nous aurions la formule I.

Ces considérations nous mèneraient trop loin, qu'il nous suffise de dire que la loi précédente est presque toujours valable et qu'elle amena l'établissement d'une troisième théorie, qui par suite du développement considérable de la chimie colloïdale devait faire rapidement son chemin, celle de l'adsorption qui correspond le mieux avec la formule II. L'auteur fit des essais avec des acides simples comme HCl H_2SO_4, $C_2H_2O_2$ sur de la laine. L'adsorption de l'acide par la laine obéit au début à la loi de HENRY. Il s'agit donc d'une *dissolution* et d'une *adsorption*. (L'adsorption n'a eu lieu qu'en concentrant le bain). Les nuances claires correspondent donc à la formule I et peuvent être considérées comme des solutions *rigides*.

L'auteur nomme la réaction totale *sorption*. Si X est égal à 1 nous avons une solution, si X.. 1 nous aurons une adsorption, celle-ci sera d'autant plus grande que X sera plus grand.

L'auteur établit que la valeur de X est parallèle à la force des acides. Il avait ainsi expliqué l'adsorption des acides par la laine qui n'est produite que par l'affinité de ces acides pour la laine ; une formation de sels ne peut avoir lieu que si la concentration est élevée dans de fortes proportions.

Voici comment l'auteur se présente la théorie de la teinture : le colorant se répartit d'abord également dans la fibre, si la concentration se produit l'adsorption a lieu d'après l'affinité chimique de la molécule colorant pour la molécule fibre. La fibre prend d'autant moins de colorant que l'adsorption est plus forte, X devient de plus en plus grand (II), si la concentration augment encore plus il peut se produire une réaction chimique.

G. R.

VIII. — IMPRESSION

b). Procédés

VIII *b*). — **LE NAPHTOL A. S. dans l'impression du coton**, par M. **A. LOMANOWITSCH.** (Extrait d'une conférence faite à la *Société technique russe, section d'Iwannwo*, le 23 novembre 1913 (*Farber Ztg.* N° 9 1er mai 1914, p. 175 à 177). (1).

Les composés diazo donnent avec le naphtol A. S. de la fabrique de Grieshem-Elektron de très belles nuances solides sur fibre.

Le naphtol A S. qui est le 2-3 anilide de l'acide oxynaphtionique est une poudre jaune qui se dissout dans la soude caustique diluée chaude .La marchandise plaquée avec cette solution est jaune.

Les couleurs obtenues avec les composés diazo sont plus vives que celles qui donnent les mêmes composés avec le β naphtol. On obtient ainsi du rouge à la place de l'orange, du bordeaux à la place du rouge, etc. La para et la meta-nitraniline font exception à cette règle mais ne donnent pas de nuances intéressantes.

La para-nitro-ortho-toluidine donne un très bel écarlate et coupé un rose ; la meta-nitro-anisidine un rouge ou coupé un très beau rose qui peut remplacer dans certains cas le rose d'alizarine, la chloranisidine donne un rouge bleuâtre ; la para-nitro-ortho-anisidine un bordeaux, l'α-naphtylamine un grenat très fourni ; la dianisidine un bleu indigo ; la benzidine un violet noirâtre et un mélange de benzidine et de dianisidine un noir.

L'auteur contrairement aux indications de la fabrique de Grieshem pour l'obtention d'un bleu, est hostile à l'emploi de chlorure de cuivre en impression, mais il préconise comme la fabrique de Grieshem l'emploi du sulfate d'aluminium qui donne de meilleurs bleus et en général des nuances plus solides avec le naphtol A. S.

On plaque la solution avec :

20 gr. Naphtol A. S.
30 gr. Soude caustique 40° Bé.
50 gr. Savon d'huile de ricin 20 %.
880 gr. Eau.
20 gr. Acétate de soude.

1000 gr.

puis on sèche et on imprime ensuite avec :

400 gr. Adragante 6 %.
100 gr. Sulfate d'aluminium 1/1 H 20.
300 gr. Dianisidine diazotée 24/1000.
200 gr. Eau.

Solution de dianisidine diazotée

24 gr. Dianisidine.
55 cmc HCl 18°.
300 gr. H_2O et glace .
16 gr. Nitrite de soude.
100 gr. Eau.

Mettre à 1 l.

On obtient ainsi un bleu, on ajoutera aussi du sulfate d'aluminium aux coupures. En nuances claires le bleu obtenu avec la dianisidine n'est pas beau.

On obtient du rouge ave la para-nitro-ortho-toluidine d'après la recette suivante :

400 gr. adragante 6 %.
450 gr. para ortho-toluidine diazotée 60/1000.
500 gr. sulfate d'aluminium 1/1 (H_2 O).
50 gr. H_2 O.

1000

(1) Voir *Revue Gén. Mat. Color.* 1912, p. 255-277, 1913, p. 70.

Ce rouge est très vif mais est un peu orangé. Si l'on désire obtenir un rouge plus bleuté, on imprime de la méta-nitro-ortho-anisidine qui rappelle la garance, en coupures on obtient ainsi un rose bleuâtre pouvant remplaer le rose d'alizarine. On imprime les autres couleurs de la même manière. On obtient un bleu noir avec le noir pour impression à la glace de Griesheim.

On peut nuancer ces couleurs en mélangeant du β-naphtol au naphtol A. S. On obtient ainsi toutes les nuances excepté le noir.

Le naphtol A. S. teint le coton en jaune clair ainsi que nous l'avons dit plus haut. On remédie à cet inconvénient en savonnant à 50 % pendant deux minutes dans un bain contenant un peu de soude caustique. Le blanc est alors parfait et devient impeccable en chlorant légèrement.

On peut imprimer sur naphtol A.S. à côté de la couleur diazo des couleurs résistant à la soude caustique diluée tels que les colorants à la cuve, erganone (B. A. S. F.) quelques colorants au chrome le viridone (M. L. B), le jaune au chrome et l'ultra marine.

En teinture, on peut plaquer avec le naphtol A. S. sécher et développer avec des amines diazotées. La copulation est plus lente qu'avec le β-naphtol, il faut donc prolonger le passage à l'air.

Pour avoir un bleu foncé, on plaque avec 20 gr. de naphtol A. S. au litre, on sèche et on foularde dans une solution contenant 7 gr. de dianisidine et 25 gr. d'aétate d'aluminium 12° Bé. Après un passage à l'air, on lave et on savonne. On obtient ainsi un nuance rappelant celle de l'indigo. Si l'on veut un bleu un peu plus violacé, on mélange du β-naphtol au naphtol A. S.

Avec la para-nitro-ortho-toluidine on obtient un écarlate, avec la meta-nitro-anisidine un rouge et avec la chlor-anisidine un rouge bleuâtre.

On peut rouger ces teintures avec de l'hydrosulfite N. A. ou de l'anthraquinone. La réduction est plus lente que sur le β-naphtol. Il faut vaporiser la marchandise à 102°-105° avec de la vapeur humide pendant au moins cinq minutes, et savonner avec du savon alcalin.

Le blanc est d'abord jaunâtre mais il devient, beau au lavage et chlorage. Le rougeage est plus énergique si on ajoute 20 gr. de leutrotrope W. par kilogr. à la couleur en plus de l'anthraquinone. Pour les rongés multicolores qui sont moins nets que sur rouge para, on prend des colorants basiques.

On peut aussi réserver au sel d'étain par exemple en rouge d'après la recette suivante :

20 gr. rhodamine 6 g D extra (M.L.B.).
50 gr. glycérine.
150 gr. acide acétique 30 %.
30 gr. acide lactique .
50 gr. eau.
400 gr. épaississant à l'amidon acide.
100 gr. tannin 1/1 (acide acétique).
100 gr. sel d'étain.

1000

Pour réserver du vert on imprime sur naphtol A. S.

15 gr. vert brillant.
15 gr. auramine.
150 gr. acide acétique 30 %.
30 gr. acide citrique .
400 gr. british gum 1/1 (H_2O).
100 gr. tannin 1/1 acide acétique.
100 gr. sel d'étain.

1000

On sèche et on teint avec de la dianisidine diazotée.

Avec la para nitraniline on n'obtient pas de beaux rouges sur indigo, il vaut mieux prendre de la méta-nitro-ortho-anisidine ou de la para-nitro-ortho-toluidine.

On plaque avec naphtol A. S. et on imprime en rongeant au chlorate avec de la meta-nitro-ortho-nisidine diazotée. On obtient ainsi après le vaporisage des rouges sur indigo sans les auréoles désagréables que donne surtout la préparation au β-naphtol.

Pour les filés, la fabrique de Grieshem conseille d'imprégner la marchandise avec une solution de naphtol A. S. contenant de la formaldéhyde. On ne sèche pas et on teint immédiatement avec la solution de diazo. Ce procédé est breveté.

IX. — APPRETS

b). Procédés

IX *b*). **SOIE (Procédé d'apprêt à l'hématoxyline**, par M. **F. MULLER** (B. F. 465.449).

On connaît déjà l'emploi de l'hématoxyline comme épaississant pour l'apprêt ou la charge de la soie. Suivant le procédé employé exclusivement jusqu'ici, la soie, préalablement traitée de différentes manières, était manipulée sur bain chaud d'hématoxyline et savon.

Or, il a été constaté et, c'est précisément ce qui constitue l'objet de l'invention que l'incorporation au bain d'hématoxyline de phosphates solubles dans l'eau offre certains avantages, que l'opération ait lieu en présence de savon ou sans savon. On obtient ainsi une augmentation de poids sensiblement plus forte de la soie, sans aucune répercussion fâcheuse, le procédé donnant même à la soie traitée de la fermeté et du toucher.

A titre d'exemple de réalisation de l'invention de la soie décreusée et, le cas échéant, ayant déjà subi un apprêt préalable par l'un des procédés connus, à l'hydrate stanneux, au phosphate d'étain ou au phospho-silicate d'étain, est manipulée sur bain chaud à 50° centigrades, tirant 100 % d'hématoxylin et 50 % ou plus de phosphate de soude, avec élévation progressive de la température, jusqu'à ce que l'apprêt voulu soit atteint.

Le bain peut être conservé et utilisé à nouveau, après addition d'une nouvelle quantité d'hématoxyline et de phosphate, ce qui n'est pas possible si l'on fait usage de savon

Les quantité d'hématoxyline et de phosphate nécessaires dépendent du degré de traitement préalable de la soie ainsi que du produit ou charge qu'il s'agit de donner au produit. On peut également additionner de savon le bain ci-dessus. Dans ce cas encore, l'incorporation de phosphate permet d'obtenir, avec la même proportion d'hématoxyline, un accroissement de poids plus sensible que si l'on employait seulement de l'hématoxyline et du savon.

IX *b*). **COTONNADES. (Procédé pour donner aux — un lustre soyeux, résistant à l'eau et au savon)**. par M. **C. RUMPF** (B. F. 464.114).

On oxyde le coton avant de le calandrer.

Comme solution oxydante pour l'humectage avant le calandrage, on peut par exemple utiliser une solution de peroxyde d'hydrogène, de bichromate de potassium ou d'autres oxydants. Si l'humectage se fait avec du peroxyde d'hydrogène, il convient d'employer pour 100 parties d'eau, environ 5 à 35 parties d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 10 %, au volume. Dans ce cas il est avantageux d'ajouter un peu d'ammoniaque ou de savon dissous. Si l'on choisit comme agent d'oxydation une solution de bichromate de potassium il convient de dissoudre 100 à 250 grammes de bichromate de potassium dans 100 litres d'eau et d'ajouter à cette solution un peu d'acide sulfurique ou d'acide muriatique.

Après avoir mouillé la cotonnade fortement de la solution d'oxydant, ce à quoi l'on arrive par exemple par arrosement ou aspersion, on la calandre sous pression et aux températures ordinaires, de sorte à la rendre excessivement brillante. On ramène ce lustre excessif au degré de lustrage fixé, convenable, par étuvage humide ou par un passage dans de l'eau ou dans une solution de savon.

Dans beaucoup de cas, il est utile de sécher les articles trempés de la solution d'oxydant (solution de bichromate de potassium, solution d'un sel de cuivre, etc.), et de ne procéder qu'ensuite au calandrage. De cette façon on arrive également à donner aux cotonnades un très fort lustre sous forte pression et aux températures ordinaires, et l'on ramène ce lustre au degré fixé, de la façon ci-dessus mentionnés.

Le calandrage de l'article sec présente l'avantage que l'on évite l'étrécissement ordinaire de l'étoffe mouillée. Pour les étoffes imprimées il y a l'avantage que l'on obtient une marchandise moins dure .

Il serait intéressant de savoir le tissu, ainsi traité, comme sa résistance primitive.

c). Machines et appareils

IX *c*). **PAPIER. (Appareil pour goudronner ou coller le papier avec formation d'un tissu se combinant avec le papier)**, par M. **E. de MAGISTRIS** (B. F. 464.363).

L'appareil est actionné par le mécanisme même des dites machines, au moyen duquel on peut, en même temps qu'on applique l'enduit, produire un tissu en fil de chanvre, de jute, de coton ou autre matière similaire, lequel, au fur et à mesure qu'il vient à se former, se combine par adhésion avec le papier, en se superposant ou en s'introduisant entre les feuilles dont le papier se compose, en évitant ainsi l'emploi des métiers spéciaux pour la préparation d'un semblable tissu de renforcement.

Cet appareil consiste essentiellement en un couple de chaînes sans fin courant en parallèle, respectivement munies de broches ou chevilles tout le long de leur périphérie, mues de façon continue par le mécanisme de la machine à goudronner, et d'une navette ou d'un curseur portant le fil de chanvre, de jute ou de coton, actionné par un mouvement alternatif de va et vient, dans une direction normale par rapport à celle du parcours des chaînes, mouvement qui lui est imprimé par le mécanisme même de la machine ; ce curseur porte le fil à s'attacher alternativement aux chevilles de l'une et de l'autre chaîne en mouvement, de manière à former un tissu tendu entre les deux dites chaînes.

La disposition des chaînes est telle que le tissu, au fur et à mesure qu'il se forme, va s'introduire entre les feuilles de papier goudronné, au passage de celles-ci entre les cylindres de compression, y restant ainsi combiné avec elles, éventuellement aussi en union avec une autre toile ou ourdi de fils qui se trouve déjà préparé sur la machine.

X. — DIVERS

X. — **DROIT D'INVENTION des employés. Doit-on nommer l'inventeur ?** (*Chem. Ztg*, 1914, 1, p. 1).

Avec le nombre actuel de brevets pris par les fabri-

ques de produits chimiques, il est difficile de connaître le nom des inventeurs. Souvent même, les fabriques se spécialisent à tel point qu'elles divisent le travail entre plusieurs chimistes ce qui laisse peu de place aux découvertes vraiment originales.

Nous ne sommes plus à l'époque où tout était nouveau dans l'industrie chimique. Actuellement un jeune chimiste trouve en entrant dans un laboratoire d'usine, un ensemble de faits contrôlés par de longues années d'expériences. On lui dicte son travail, on n'exige de lui que de l'esprit critique et de l'adresse manuelle. Il fait un rapport à son chef de laboratoire, celui-ci s'entretient avec lui de son travail sans lui laisser entrevoir bien souvent le but auquel tendent tant d'efforts. Souvent même on lui défend de s'entretenir de son travail avec ses collègues. La juxtaposition d'un certain nombre de travaux individuels donnera le résultat final, sans que le chimiste ait pu se rendre compte de sa part d'invention. Il restera ainsi attelé pendant de longues années à la même besogne et se spécialisera à tel point qu'il aura beaucoup de peine, son champ d'investigation enfin défriché, à s'attaquer à une autre besogne nouvelle qui l'obligera à un long et pénible travail préparatoire Si on mentionnait par contre son nom dans le brevet, sa réputation scientifique serait faite, et il ne courrait plus le risque d'être congédié un jour, sans trouver sur son certificat une mention quelconque de la part souvent importante qu'il a prise à l'élaboration de procédés et de découvertes nouvelles sans compter qu'il n'aura pas même touché sa part des bénéfices réalisés. G. R.

X. — **CHIMISTES (les) dans les instituts techniques de l'armée allemande** (*Chem. Ztg.*, **2**, page 113, 1914).

L'Administration militaire prussienne possède deux bureaux de construction, un laboratoire d'essais et dix-huit instituts techniques. Il y a des chimistes occupés dans deux laboratoires pyrotechniques, deux fabriques d'explosifs, une fonderie de canons et un laboratoire d'essais. Trente et un chimistes sont occupés par l'administration militaire, dont huit au laboratoire d'essais, sept chimistes travaillent dans les instituts saxons et bavarois. L'examen d'entrée est très sévère ; il consiste en un travail pour l'exécution duquel on laisse trois mois de temps aux concurrents, un examen écrit de trois jours et un examen oral. Tous les candidats doivent posséder le titre de docteur ou avoir leurs diplômes supérieurs. Les concurrents ayant passé ces examens avec succès sont nommés *chimistes militaires*. Ils sont fonctionnaires militaires et sont soumis aux lois et aux usages et coutumes auxquelles sont soumis les militaires. Il leur faut par exemple une permission pour se marier. Ils gagnent deux mille cinq cents francs en débutant et peuvent arriver à un maximum de huit mille sept cent cinquante à onze mille cinq cent soixante-cinq francs. Ils ont droit à une indemnité de logement. G. R.

BREVETS FRANCAIS PUBLIEES JUSQU'AU 10 MAI 1914

II. — PRODUITS CHIMIQUES

Organiques

Procédé pour fabriquer, au moyen de catalyseurs, de l'éthane pur, tiré de l'éthylène et de l'hydrogène [ELEKTRO CHEMISCHE WERKE] (B. F. 462.893 du 24 septembre 1913-7 février 1914).

Procédé pour la séparation du *m*-crésol d'avec le para crésol [H. TERRISSE] (B. F. 463.221 du 26 sept. 1913-17 fév. 1914).

La sulfonation, d'un mélange de *m* et de *p* crésol, avec SO^4H^2 à 90 % ou à 96 %, à 100° C, n'est pas complète. En opérant, dans le vide (30 $^{m}/_{m}$) à 35-40° C, avec SO^4H^2 à 60° B, on sulfone seulement le *m*. crésol. Le produit est ensuite saturé par le carbonate de soude, on chasse le p-crésol par la vapeur d'eau. Le sel de soude est ensuite décomposé par l'acide sulfurique et le *m*-crésol sulfoné est saponifié par la vapeur d'eau surchauffée.

Procédé de fabrication des sels de l'acide acétylsalicylique [O. GERNGROSS ET H. KAST] (B. F. 464.081 du 11 oct. 1913-12 mars 1914).

On fait agir sur l'acétylacétique, un composé métallique en brasant, on évapore dans le vide et précipite le sel formé.

Procédé de préparation des arylamines de l'acide 2-3 oxynaphtoïque [CEM. FAB. GRIESHEIM ELEKTRON] (B. F. 464.478 du 6 nov. 1913-21 mars 1914).

On chauffe, dans un liquide neutre, le 2-3 oxynaphtoïque avec des arylamines non nitrées et des agents déshydratants.

CAOUTCHOUC ARTIFICIEL. — Procédé de fabrication du caoutchouc artificiel pratiquement utilisable [O. BÖHM] (B. F. 463.801 du 26 déc. 1912-5 mars 1914).

On vulcanise l'ester acrylique obtenu par polymérisation .

CORPS GRAS. — Procédé pour transformer des acides gras non saturés et leurs esters en combinaisons saturées [DE NORDISKE FABRIKER DE-NO-FA] (B. F. 462.905 du 24 sept. 1913-9 fév. 1914).

Procédé de fabrication d'huiles et de corps gras sulfonés [STOLLE ET KOPFE] (B. F. 463.312 du 6 oct. 1913-19 fév. 1914).

(Voir *Teinturier Pratique*, Juin 1914).

III. — MATIERES COLORANTES

b). Minérales

Procédé de fabrication d'une colle en poudre pour peinture à la détrempe à l'intérieur et à l'extérieur [F. BECKMANN] (B. F. 464.437 du 5 nov. 1913-20 mars 1914).

Voici une formule :

300 p. chaux éteinte, en poudre,
150 p. sucre en poudre,
150 p. dextrine en poudre,
100 p. gomme arabique en poudre,
25 p. sulfate magnésie en poudre.

Cette colle peut être colorée par les couleurs d'aniline sans qu'elles soient détruites.

d). Organiques artificielles

AZOIQUES. — **Procédé pour la préparation de matières colorantes azoïques** [J. R. GEIGY] (1re add. 18.421 du 6 nov. 1913-24 avril 1914 au B. F. 450.866).

On traite les colorants azoïques dérivés des diazophénols par les arylsulfochlorures. Ex. p.-aminophénol + phénylméthyl-pyrazolonesulfo. Au colorant formé, on ajoute 40 k carbonate de sodium, puis chauffe à 70-75° C et introduit le p.-toluène sulfochlorure. La solution orangée devient jaune. Le nouveau colorant teint la laine en jaune solide aux alcalis et à la lumière.

Procédé pour la production de nouveaux colorants polyazoïques substantifs [SANDOZ] (B. F. 464.576 du 16 oct. 1913-25 mars 1914).

Copulation de colorants triazoïques :

p.-diamine — phénol o.-carbonique.
1.8 amino-phénol 3.6 disulfo résorcine.

avec des nitro diazoïques (diazo-p.-nitraniline, etc.).

Avec la benzidine et le salicylique on a un colorant teignant le coton en brun bronzé, virant un peu au brun par chromatage.

Procédé de production de nouveaux colorants azoïques diazotables [F. BAYER] (B. F. 465.347 du 26 nov. 1913-14 avril 1913).

Colorants du type :

2 naphtylamine-5-sulfo + 1.5-amino-naphtol-7-sulfo acétylé dans l'hydroxyle + 4' aminobenzoyle-2.5-amino-naphtol-7-sulfo.

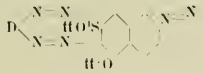
Cette couleur teint le coton en bleu noir passant au vert jaune par diazotage et développement à la méthyl-phénylpyrazolon.

Procédé pour la production de nouveaux colorants azoïques jaunes [F. BAYER] (B. F. 465.930 du 9 déc. 1913-30 avril 1914).

On diazote la *p*-toluidine et combine à l'éther acétylacétique. Le produit filtré et lavé est ajoutée à la 2-chloro phynylhydrazine-4-sulfo en suspension dans l'eau. Après chauffage à 95° C pendant 3 heures, on acidule et précipite le colorant. Il teint la laine en jaune.

Perfectionnements dans les procédés de teinture sur fibres végétales en nuances intenses, orangées, rouges ou brunes et colorants ad hoc [H. LEVINSTINS, J. BADDILEY ET STÉ LEVINSTIN LTD] (B. F. 465 979 du 29 nov. 1913-1er mai 1914).

Combinaison de deux molécules de résorcine, au tétrazoïque :



En partant de la *m*-phénylène diamine, on obtient un colorant teignant directement le coton en orangé solide aux alcalis et aux acides. Un traitement à la formaldéhyde rend la couleur solide au lavage.

AZOIQUES. — **Procédé de préparation de matières colorantes monoazoïques se prêtant particulièrement à la fabrication de laques** [CHEM. FAB. GRIESHEIM ELEKTRON (1re add. 18.013 du 28 juillet-15 janv. 1914 au B. F. 441.333).

(Analysé p. 118).

NAPHTAZARINE. — **Nouveaux produits de condensation de la série de la naphtazarine et procédé pour leur fabrication** [STÉ POUR L'IND. CHIM.] (B. F. 464.464 du 13 janvier 1913-21 mars 1914).

Action, à chaud, sur la naphtazarine de sulfure alcalin.

Ex. 50 p. naphtazarine, 100 à 150 p. d'aniline, 1000 à 1500 p. d'alcool sont chauffées à reflux, pendant 2 à 3 heures. Après isolement et purification, on a un produit utilisable comme colorant ou comme matière première.

ANTHRACENE. — **Procédé de production de laques** [F BAYER] (B. F. 464.948 du 14 nov. 1913-3 avril 1914).

On chauffe :

100 k. sulfate d'aluminium (18 % AlO^3)
1 k. 25 purpurine sulfo

dissout dans 1000 litres d'eau et précipite par 30 k. carbonate de soude dans 300 litres d'eau.

Au lieu de purpurine sulfo on prend la 1.4-dioxy-anthraquinone-2-sulfo, la purpurine amino-sulfo, etc.

Procédé de production de colorants de la série de l'anthraquinone [F. BAYER] (B. F. 465.069 du 19 nov. 1913-7 avril 1914).

Condensation des mercaptans de la série anthraquinone avec les sulfo-anthraquinones ou di-anthraquinone-mercaptant-sulfo avec les anthraquinones-sulfoniques halogénées, avec l'anthraquinone-2-mercaptan et la chloro-anthraquinone-sulfo, 4 heures à 120° C, en présence de soude aqueuse on obtient un colorant teignant la laine en jaune verdâtre.

ANTHRACENE. — **Procédé de production de colorants de la série de l'anthraquinone teignant sur cuve et contenant du soufre** [F. BAYER] (B. F. 463.698 du 16 oct. 1913-2 mars 1914).

On fait agir les polythiophénols sur 2 mol d'un dérivé d'anthraquinone renfermant des éléments négatifs.

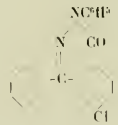
Avec l'α-chloranthraquinone et le benzène 1-3 dimercapton on a un colorant teignant le coton sur cuve en jaune solide au chlore et au lavage.

Nouveaux colorant de la série benzanthronique teignant sur cuve [BADISCHE] (1re add. 18.243 du 25 août 1913-28 fév. 1914).

On remplace les colorants du brevet principal par leur leuco dérivés.

ANTHRACENE. — **Nouveaux colorants dérivant de la série anthraquinonique teignant la laine et procédé pour leur fabrication** [ACT. GESELL.] (1re add. 18.275 du 15 juillet 1913-9 mars 1914 au B. F. 440.303.

On chauffe 3 heures en remuant, à 180° C. 37 p. 2.-phénylpyriduzone-4- chloranthrone.



avec 17 p. 1.-toluène-sulfamide, 7 p. carbonate de sodium 0 p. 3 de cuivre en poubre et 370 p. de nitrobenzène. On saponifie au bain-marie, par le sulfurique ; le phényl pyridazène-4-toluène-sulfamino anthrone formée.

Par sulfonation, on a un colorant teignant, sur bain acide, la laine en jaune verdâtre.

PHTALEINES. — **Nouveaux produits de condensation à base de carbazols et d'anhydrides phtaliques** [BADISCHE] (B. F. 463.508 du 10 oct. 1913-25 fév. 1914).

On chauffe, 5 à 6 heures à 150° C. 100 K. anhydride phtalique avec 42 k. carbazol et 400 k. sulfurique à 80 %.

La couleur est soluble dans les alcalis, elle teint en bain acide, la laine en jaune d'or résistant au lavage.

SAFRANINE. — **Nouveaux dérivés de la série des safranines** [ACT. GESEL] (B. F. 463.357 du 7 oct. 1913-20 fév. 1914).

On précipite par le tannin une solution aqueuse d'un sel de safranine ; il se forme un produit servant dans l'industrie des laques.

ANTHRAQUINONE. — **Procédé de fabrication de matières colorantes pour cuve** [MEISTER] (1er add. 18.194 du 24 sept. 1913-21 février 1914 au B. F. 447.592).

On chauffe à l'ébullition, 20 p. du produit de condensation du chloranile et de l'aniline avec 30 p. xanthogénate de potassium, 2 p. acétate de sodium et 200 p. d'alcool.

Le colorant teint la laine en brun solide.

INDAMINES. — **Procédé pour la fabrication de p. nitrosophenylglycine** [J. D. RIEDEL] (B. F. 463.333 du 7 oct. 1913-19 fév. 1914).

On fait agir, sur la phénylglycine technique le nitrite de sodium et le chlorhydrique.

La *p*-nitrophénylglycine donne avec la *m*-toluylenediamine un bleu et avec l'α-naphtylamine un violet bleu.

DIVERS. — **Application des dérivés furfuraniques notamment le furfurol, à la production de matières colorantes noires** [A. ET E. LEDERER] (B. F. 464.622 du 6 nov. 1913-26 mars 1914).

On chauffe 4 heures à 3 ou 5 atmosphères, du furfurol avec de la soude et du soufre. Il se forme un colorant noir qui teint la laine et le coton, sans mordants.

VI. — BLANCHIMENT

Procédé et dispositif pour teinture et blanchiment de textiles [P. M. HAVEZ] (1er add. 18.375 du 3 oct. 1913-1914 au B. F. 438.504). (Voir *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts,* mai 1914, p. 54).

Perfectionnement dans la teinture, le blanchiment ou traitement analogue des matières textiles sur des ensouples ou disponibles analogues [JOHN ET THOMAS ET EDWARD BRANDWOOD]. (B. F. 465.550 du 29 nov. 1913-18 avril 1914.

(Voir *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts*, juin 1914).

Procédé de traitement des lessives de blanchiment en vue d'en permettre la réutilisation [W. MATHESIUS ET M. FREIBERGER] (B. F. 466.121 du 12 déc. 1913-5 mai 1914).

(Voir *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts*, juin 1914).

Blanchiment des matières textiles écrues par la stéarine émulsionnée [E. LASBORDES] (3e add. 18.212 du 25 sept. 1913-28 fév. 1914 au B. F. 399.514.

On peut ajouter de la stéarine émulsionnée ou saponifiée un colorant violet de préférence acide.

VII. — TEINTURE

Machines et appareils

Perfectionnements apportés aux procédés et appareils tels notamment que ceux pour la teinture, devant être utilisés quand on a à soumettre des films, des tissus ou des matières analogues, à l'action de liquides [A. J. RAU et J. A. RAU] (B. F. 463.603 du 14 oct. 1913-27 fév. 1914).

(Analysé p. 120).

Appareil pour l'application des colorants à la cuve et des colorants sulfines sur tissu lin, métis et coton. [P. KAUFMANN] (B. F. 463.779 du 18 oct. 1913-4 mars 1914).

(Analysé p. 119).

c). Appareils.

Procédé et appareil pour teindre, dégorger et effectuer tout autre traitement analogue des filés en écheveaux. [J. SCHLUMPF] (2e add. 17.870 du 16 juin-6 déc. 1913 au B. F 421.183).

(Analysé p. 83).

VIII. — IMPRESSION

b). Procédés

Applications sur tissus de coton et par impression au rouleau ou à la planche de l'article dit col macin et divers (impression directe ou par enlevage) [A. LOUPPE ET FILS] (B. F. 465.108 du 25 oct. 1913-8 avril 1914).

Aucune autre indication du mode opératoire que ceci : on imprime sur tissu, directement ou par enlevage des dessins cols dont la forme, les dimensions et la combinaison sont susceptibles de varier.

IX. — APPRETS

b). Procédés

Apprêt intachable à l'eau par insolubilisation de la gélatine [J. WATREMEZ] (B.F. 464.729 du 10 nov. 1913-28 mars 1914). (Voir *Rev. du Blanchissage et du Blanchiment et des Apprêts*, juin 1914).

Procédé pour obtenir des effets de couleurs dans un tissu de coton ordinaire [NEYRET FRÈRES] (B. F. 463.764 du 24 déc. 1912-4 mars 1914).

(Analysé p. 126).

Procédé et machine pour le débrûlage ou dégrisage des velours et autres étoffes à poils [ROCHE ET Cie] (B. F. 454.323 du 24 avril 1912-1er juillet 1913).

Machines et appareils

Courroie divisée pour la commande des rouleaux travailleurs de machines à lainer [A. MULLER] (B. F. 463.682 du 16 oct. 1913-2 mars 1914).

(Analysé p. 127).

Guideur automatique de tissus [C. M. DIDIER] (1er add. 18.206 du 15 août 1913-28 fév. 1914 au B. F. 408.590).

(Analysé p. 127).

Machine perfectionnée servant à friser et onduler les cheveux ou les libres de laine ou autre matières [R. SUMMER] (B. F. 463.594 du 14 oct. 1913-26 fév. 1914).

(Analysé p. 157).

Procédé pour la fabrication de coton ressemblant à de la soie [L. HERMSDORF et B. TEUFER] (B. B. 463.073 du 29 sept. 1913-13 fév. 1914).

(Analysé p. 126).

Machine à coller des rubans ou lisières quelconques sur tous tissus et spécialement en bordure sur les films [THE UNBRACKABLE FILM SYNDICATE LTD] (B. F. 462.655 du 27 août 1913-2 février 1914).

(Analysé p. 83).

MERCERISAGE. — **Procédé et appareils propres au mercerisage des cotonnades et à la récupération de la lessive sodique employée à cet effet** [W. BRAECHTER] (B. F. 464.730 du 10 nov. 1913-28 mars 1914).

(Voir *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts,* mai 1914. p. 55).

COMPTE RENDU DU 4e CONGRES DE L'ASSOCIATION GENERALE DES CHIMISTES DE L'INDUSTRIE TEXTILE

La séance technique et scientifique annuelle a eu lieu le samedi 23 mai 1914, au Conservatoire National des Arts et Métiers, Amphithéâtre B, devant un auditoire plus nombreux que les années précédentes.

La séance est ouverte à 9 heures 15, sous la présidence de M. Ed. Justin-Mueller. Il présente ses souhaits de bien venue et constate les heureux effets de ces réunions qui favorisent les relations cordiales devant exister entre praticiens et techniciens, entre chimistes et industriels.

Dans l'industrie tinctoriale un problème est à peine résolu, qu'un autre se pose plus attrayant encore, plus absorbant souvent et le chimiste comme le médecin, doit toujours apprendre, toujours se tenir au courant des progrès de son métier. Ces réunions rappellent aussi à beaucoup les heureux jours où tous étaient sur les bancs des Facultés et Ecoles écoutant la parole des Maîtres.

Le président donne ensuite la parole à M. Maurice Saget, chimiste, à la blanchisserie E. Plouvier, à Steenwerck (Nord), pour sa conférence sur

Oxycellulose du lin

L'Oxycellulose a été parfaitement définie et étudiée par M. Georg. Witz, il y a plus de 30 ans (Bulletin de la Sté Industrielle de Rouen 1883).

Le but de cette causerie est surtout la recherche de l'oxycellulose dans le lin crème et des inconvénients résultant de sa présence.

Le crémage du lin laisse parfois dans la fibre des quantités sensibles de chlore qu'on peut reconnaître et doser avec une solution d'iodure de potassium et d'amidon.

Les pièces mal déchlorées perdent plus de force et de résistance dans le blanchiment que celles tissées avec un fil de lin crème parfaitement déchloré.

Pour blanchir le lin on commence par les opérations les plus énergiques pour terminer par les plus anodines, et en effet, la fibre devient de plus en plus fragile, à mesure que le blanchiment s'avance.

Cette fragilité croissante est due à la présence ou à la formation d'oxycellulose. Jusqu'à ce jour aucune réaction sérieuse et pratique n'a été trouvée.

Le réactif au bleu de méthylène indique la présence de l'oxycellulose lorsque la fibre est déjà fortement oxydée et que l'essai de résistance avec les doigts prouve l'altération. Inutile de s'y arrêter.

M. Saget pour mesurer et prévenir les déperditions de force et décéler l'oxycellulose, fait une série d'épreuves comparatives se basant sur ce fait: *L'oxycellulose est très altérable sous l'influence de la chaleur et des alcalis.* Après diverses épreuves pour contrôler l'altérabilité du lin par l'oxycellulose, il constate que dans le blanchiment les nouvelles altérations sont d'autant plus grandes que les premières, dues au crémage, sont elles-mêmes plus grandes. Une première altération de 10 % après crémage donne 40 % d'altération finale, dans un autre cas 40% de premier affaiblissement donnent 80 % au blanchiment terminé.

Cette deuxième altération est d'autant plus marquée : 1° que la température des solutions aqueuses ou alcalines est plus élevée ;

2° que la concentration des produits alcalins est plus grande ;

3° que la solution alcaline est plus caustique ;

4° que la durée de l'épreuve est plus longue.

On peut donc mesurer, déceler l'oxycellulose provenant du crémage et prévoir les déperditions de force dynamométrique qu'elle provoque dans le blanchiment lui-même.

On prépare des bandes, de chaîne, ou de trame, à fils droits, de même largeur. Sur chaque pièce crémée on fait 3 lots de chacun 6 bandes au minimum.

Le 1er lot est vaporisé 1 heure à 1 heure 1/4 d'atmosphère et séché à l'air.

Le 2e lot est plongé (sous bain, c'est-à-dire sans air) dans une solution de Na OH à 2° Bé bouillante, et abandonnée 12 heures au refroidissement. On rince, acidule légèrement, rince à froid et sèche à l'air.

Le 3e lot est immergé 12 heures dans l'eau froide, puis rincé, acidé, comme ci-dessus et terminé de même.

Essayés à l'état mouillé et essoré (dans le même état d'hydratation) au dynamomètre (Chevefy), les 3 lots donnent comme résistance des moyens comparables. La perte de force est généralement faible par le vaporisage, et beaucoup plus forte par la soude caustique. Dans quelques cas, trop rares, il n'y a aucune perte de force, ni en soude caustique ni en vaporisage, on a même plus rarement encore rencontré des augmentations de résistance allant parfois jusque 10 %. Ces cas prouvent que l'on peut faire du crémage inaltérable, qui donne alors un blanchiment sans perte sensible de force.

Industriellement M. Saget reconnaît que ce sont toujours les crémés de même provenance qui donnent des affaiblissements et il est parvenu à classer ses pièces.

Il semblerait que certaines méthodes de crémage tendent à provoquer intentionnellement (et maladroitement) de l'oxycellulose.

En mouillant un des trois lots, puis en le repassant sous un fer à repasser très chaud on fait perdre 5 à 15 % de sa résistance. En répétant l'opération on augmente cette déperdition qui est d'après de M. Saget proportionnelle à la quantité d'oxycellulose se trouvant primitivement dans le fil. De même la déperdition de poids varie suivant la nature du crémage et l'altérabilité du fil. Il est clair qu'il y a comme dans tout blanchiment une perte normale correspondant à l'élimination des impuretés de la fibre, mais il faut attribuer à l'oxycellulose les pertes anormales exagérées, allant parfois jusqu'à 40 %.

L'altérabilité d'un fil n'est toutefois nullement proportionnée à la quantité de chlore qu'il peut renfermer. Un fil crème ou blanchi renfermant du chlore est forcément suspect, mais est parfois moins altérable qu'un fil ne renfermant plus trace de chlore. La façon de blanchir au chlore est surtout à considérer. M. SAGET détaille une expérience de chlorage faible avec une bande de pur fil écru bien débouilli dans les 5 6 s'étaient trouvés chlorés à l'air pur par l'action capillarisante du fil. La déperdition aux essais de contrôle à la soude caustique a été de 60 %.

Il faut donc veiller au crémage, et une toile tsisée en fils crèmes s'altérera chez le consommateur, par de simples lessives de ménage, par repassages et même à l'air libre, du fait que dans cette industrie du crémage, suivant l'expression de Georges WITZ. « On sacrifie encore trop volontiers la perfection à l'économie ».

M. JUSTIN-MUELLER remercie M. SAGET de sa très intéressante conférence. A signaler les observations suivantes qui complètent les observations et renseignements précités : M. BINDER fait remarquer que par cuisson en chaux caustique en expulsant on en n'expulsant pas l'air on ne trouve pas d'altération dynamométrique, tandis qu'avec la soude caustique l'affaiblissement est sensible et connu, s'il reste de l'air dans la lessive.

M. PICQUET souhaite que M. SAGET étudie l'action des divers antichlores ; bisulfites, ammoniaque, hydrosulfites ; ce dernier ayant une action réductrice plus grande.

M. OVIGNEUR, en homme de métier, dit qu'il a toujours critiqué l'exposition à l'air du fil crème pendant les heures de repas et que l'air en présence de l'hypochlorite de chaux employé presque exclusivement dans le Nord est sûrement une cause d'altération.

La parole est ensuite donnée à M. VILLAIN qui nous cause de l'

Historique de la Photographie en couleur sur tissus

La conférence de M. VALETTE, chimiste aux Gobelins, faite en 1913, a appelé de nouveau l'attention sur l'application de la photographie à la décoration des tissus. M. VILLAIN qui connaît et a pratiqué comme amateur la photographie, nous fait voir des photographies en couleurs datant de plus de 22 ans, jolies et bien conservées.

En 1851, le journal non politique « La Lumière » annonce qu'un nommé DODÉRO a marqué son linge en y mettant sa photographie. En 1854 le même journal donne la description d'une machine à imprimer pour l'impression photographique et cause des épreuves de SMITH, imprimeur sur étoffes à Blackford.

Les *sels d'argent* chlorures et bromures sont les premiers employés ; on arrive, grâce à eux, à obtenir des teintes variant du noir bleuté au brun sépia sur tissus sensibilisés. En 1907, le Dr TRAUBE fait connaître le procédé « Diachrome » à l'iodure d'argent qui ayant une affinité plus grande pour les colorants lui permit d'obtenir des épreuves colorées par voie de teinture, le Dr NAURIAS, en 1908, M. D'ARCY POWER, en 1912, ont amélioré le procédé tout en employant les mêmes couleurs basiques.

Les sels de fer ont été signalés en premier lieu par MERCER et HERCHEL qui notèrent qu'un tissu passé en pernitrate de fer, exposé au soleil et travaillé en prussiate rouge, devenait bleu, mais ne se colorait pas avant insolation. On peut modifier par des sels alcalins les épreuves bleues obtenues ainsi, et, le fer étant un mordant fixateur pour quelques couleurs, comme se trouvant modifié par d'autres sels métalliques, quelques chercheurs ont amélioré les premiers travaux des chimistes anglais.

Les sels de chrome sont aussi employés. VAUQUELIN, en 1798, BECQUEREL, en 1840, etc., etc., firent des études sur l'action de la lumière sur les sels de chrome. PERSOZ, en 1857, en une de ses leçons au Conservatoire des Arts et Métiers, donna des indications à l'aide desquelles, d'après LE BLANCHÈRE, auteur d'une encyclopédie photographique, on obtint en Angleterre de très beaux résultats.

En 1863, KOPP fit à la Société Industrielle de Mulhouse une étude très intéressante sur les réactions produites par la lumière sur les sels de chrome (chromate de potasse ammoniacal). WILLIS, en 1865, essaie avec le chrome, d'abord la sulfuration, puis des matières végétales, et enfin de l'aniline. M. VILLAIN reprenant les essais de E. KOPP pour l'emploi des sels de chrome dans l'impression photographique des tissus fit une communication à la Société Française de Photographie et à la Société Industrielle du Nord. Il revendique l'emploi des couleurs à mordants donnant des teintures solides à la lumière et au lavage en additionnant les sels de chrome de metavanadate d'ammoniaque en augmenter la sensibilité à la lumière. M. VILLAIN cause ensuite des brevets de SCHEURS, 1893, de FORTUNY, 1911, de MEISTER LUCIUS, en 1904, dont le procédé Pinotypie a eu certains succès par superposition de trois monochromes, bleu, rouge et jaune.

D'autres sels métalliques furent l'objet des études de MM. LUMIÈRE et SEYEWETZ, entre autres les sels de cuivre, de manganèse, de cérium, de cobalt, etc.

Les sels de Platine donnent des résultats merveilleux. Nous admirons, le mot est à peine suffisant, les épreuves artistiques de M. DUPONT, éditeur d'art, et de M. REUSS, directeur de la Société Poulenc frères.

Les diazotés, la primuline entre autres, ont été également utilisés.

Après avoir rappelé le procédé de MM. VALETTE et FERET, M. VILLAIN parle des procédés de GROS qui dans son brevet de 1901 revendique l'emploi des leucobases de la série du Triphénylméthane.

2° MEISTER LUCIUS et BRUNING qui en 1904 firent breveter un procédé qui consiste à mélanger un leuco et des composés contenant des groupes nitrogénés et oxygénés faciles à éliminer en présence ou non d'agents catalyseurs d'oxygène.

3° BANDISTH, en 1911, propose d'imprégner d'une

solution de sel ammonium de l'α-nitroso naphtylhydroxylamine, les tissus laine-soie pour obtenir une coloration rouge après vaporisage et exposition à la lumière.

Les procédés de SCEPANICK et du Dr SMITH sont aussi susceptibles d'utilisation sur papiers pour images polychromes. Peut-être arrivera-t-on à les utiliser sur tissus.

M. VILLAIN soumet aussi une impression sur soie obtenue par le procédé dit par décalque ou rotocalcographique, tirage en quatre couleurs sélectionnées photographiquement, mais sans autres détails.

Le président remercie M. VILLAIN, et M. PICQUET se plaît à signaler que faisant partie du jury, il y a 22 ans, il avait félicité l'auteur des travaux d'art soumis aujourd'hui. Les années n'ont rien enlevé à ces reproductions photographiques et n'ont fait que confirmer la sanction du jury.

M. CALLIGE étant absent M. Eug. WILD, professeur de l'Ecole de chimie de Mulhouse nous fait alors une conférence sur

Les hydrosulfites et sulfoxylates aux points de vue chimique et analytique

M. WILD s'excuse de prendre la parole au sujet de l'Industrie Textile, lui qui n'a pas d'attache directe avec l'industrie, toutefois de nombreux élèves de Mulhouse sont dans l'impression et la teinture et il est heureux de leur marquer sa sympathie.

Le conférencier donne l'histoire de la découverte des hydrosulfites et formaldéhyde-sulfoxyalates. Il résume les opinions les plus répandues dans la réaction reversible :

$$Na\,HSO^2 + Na\,HSO^2 \rightleftharpoons Na^2\,S^2O^4 + H^2O$$

Sans formaldéhyde la réaction se passe pour ainsi dire complètement dans le sens de la formation de formaldéhyde-sulfoxyalate stable et l'équilibre se déplace jusqu'à disparition de l'hydrosulfite et même de bisulfite.

Des échantillons des produits de fabrication courante sont exposés grâce à la générosité des maisons qui les vendent.

Pour l'analyse, le dosage des formaldéhydes-sulfoxylates, M. WILD préconise la méthode à l'iode, d'une exécution simple et rapide avec résultats satisfaisants, les deux autres, particulièrement celle par décoloration d'indigo sont trop délicates et nécessitent la présence d'un gaz réducteur pour éviter la réoxydation.

Après remerciements et félicitations à M. WILD, M. JUSTIN-MUELLER nous cause de la

Turgométrie.

Il nous présente un appareil destiné à mesurer, à comparer la turgescence des fibres, c'est-à-dire leur gonflement, leur puissance d'absorption.

M. PIEQUET félicite M. JUSTIN-MUELLER de sa communication et de son appareil.

M. JUTEAU, chimiste aux Etablissements Kettinger de Lescure, près Rouen, nous fait une communication sur le

Rongeage de l'Indigo à l'Hydrosulfite sans vaporisage

Le rongeage au chromate a cédé le pas au rongeage par la rongalite CL, mais ce dernier procédé n'est pas sans inconvénients, par réoxydation partielle de l'indigo, addition d'anthraquinone et de sel à ronger, etc.

L'hydrosulfite de zinc précipité en présence d'un excès d'oxychlorure de zinc donne mieux. Il se forme dans ces conditions une pâte extrêmement stable quant à ses qualités réductives, au moins aussi stable à l'air et à la chaleur que l'hydrosulfite formaldéhyde lui-même.

Voici la recette pour 1 kilo de couleur :

Empâter 150 gr. Hydrosulfite poudre BASF.
30 » oxyde de zinc
avec 100 » eau glacée
y verser 100 » chlorure de zinc à 60° Bé.
remuer jusqu'à formation de pâte épaisse, compléter au kilo avec british-gum ou gomme. La couleur n'acquiert toute sa stabilité qu'au bout de quelques heures.

On imprime, sèche sans avoir à craindre la décomposition comme avec la rongalite.

Sans vaporiser, on passe en premier bain bouillant contenant 10 centimètres cubes de NaHO a 40° B par litre, passage de 15 secondes suffisant pour la réduction complète des parties imprimées, puis on donne deuxième bain au bouillon avec 5 cc. par litre de silicate de soude pour éliminer complètement le leuco-indigo formé dans la première cuve.

On fera bien de renouveler le premier bain souvent car il se charge d'hydrosulfite actif qui pourrait dégrader le fond.

Les avantages et l'économie sont indéniables et sautent aux yeux.

Pour l'*enlevage multicolore sur indigo avec association de colorants à la cuve et diazos*, M. JUTEAU imprime les diazos de nitro-anisidine ou de naphtylamine avec 240 grammes par kilo de chlorure de baryum à côté de couleurs à l'hydrosulfite, vaporise, puis passe en quatre cuves au large, juxtaposées.

Dans la première un bain à 100° et à 15 grammes de soude Solœay élimine le leuco-indigo des enlevages à l'hydrosulfite et transforme le chlorure de baryum en carbonate insoluble.

On entre directement en deuxième cuve contenant 10 grammes par litre de bichromate qui transforme le carbonate de baryum en chromate, également insoluble. Dans la troisième, on lave avec précaution, enfin la quatrième contient un bain à 40 grammes d'acide oxalique et 40 grammes d'acide chlorhydrique par litre au contact duquel le chromate de baryum met en liberté son acide chromique qui ronge l'indigo.

Le passage en première cuve est de 1 minute à 95° C.

Le passage en deuxième cuve est de 1 minute à 50° C.

Le passage en troisième cuve est de 35 secondes à 70° C.

En maintenant très exactement la composition — du deuxième bain surtout — on réussit parfaitement.

Comme couleurs à la cuve associée, M. JUTEAU indique sa formule suivante :

100 glycérine
100 soude Solway
320 épaississant de british gum-gomme 1 1.
80 hydrosulfite NF
160 hydrosulfite CL
80 oxyde de zinc 1 1 eau
160 colorants indanthrène pâte 20 %.

Ces colorants sont Bleu CCD mélangé au Jaune GG et à l'Orangé.

Après félicitations de M. JUSTIN-MUELLER, M. JUTEAU présente des échantillons divers, imprimés et rongés.

M. BINDER montre aussi des enlevages sur indigo par l'action des nitrites et passage en acide ; ces échantillons complètent ceux qui furent présentés il y a deux ans par M. BINDER après sa première communication sur ce mode de rongeage.

La série des conférences se trouve terminée à onze heures et demie.

Il y eut ensuite déjeûner intime à l'Hôtel de la Méditerranée, puis à cinq heures et demie réunion générale pour les questions administratives et financières. A sept heures du soir un dîner-banquet eut lieu au même hôtel ; des toasts furent portés par MM. JUSTIN-MUELLER, BINDER, SISLEY et VILLAIN pour remercier M. WILD et les conférenciers, excuser les absents et transmettre aux présidents d'honneur les hommages respectueux et sympathiques de l'Association. Un peu avant dix heures, par groupes amicaux, parfois régionaux, les membres présents se dispersèrent dans Paris.

Ce quatrième Congrès, sans avoir l'éclat de la Fête du Quarantenaire de Prud'homme, laissera à tous un souvenir agréable et durable, en augmentant un peu nos connaissances techniques grâce à la compétence des conférenciers dévoués.

E. DUHEM.

BIBLIOGRAPHIE

De l'apprêt des tissus de laine peignée, par M. Henri LAGACHE, *professeur du cours de blanchiment, teinture, impression et apprêt*, à l'Ecole nationale des arts industriels de Roubaix. 1 vol. de 438 p. 165×255 avec 214 figures. Prix broché, 18 francs. Paris 1914.

La lecture attentive du livre de M. Lagache montre son intérêt, même pour ceux qui connaissent bien la question complexe et délicate des fibres textiles. En réduisant son étude aux tissus de laine peignée, l'auteur a pu lui donner toute l'ampleur quelle comporte et la traiter à fond. Il nous promet d'ailleurs une suite indispensable : l'*apprêt de la draperie*.

Dans sa préface, l'auteur fait remarquer, avec raison, que notre littérature technique est pauvre en livre de ce genre, le sien vient à propos, et il sera bien accueilli à tous points de vue.

La première partie de l'ouvrage commence par un historique de l'emploi des tissus de laine (p. 1 à 9). Le chapitre 1er traite des propriétés de la laine au point de vue de l'apprêt (p. 11 à 33). Le chapitre II est consacré au classement des laines au point de vue de leur destination (p. 34 à 40) on trouve, dans ce chapitre, les différents genres de laine et l'indication des pays producteurs. Le travail de la laine en fabrication est étudié dans le chapitre III (p. 41 à 60). Le triage — si important pour les opérations ultérieures, — les notions de tissage, l'admission des lainages sont traités dans ce chapitre. Le chapitre suivant (p. 61 à 65), intitulé traitement ras comprend des considérations sur la filature et le tissage et leurs rapports avec les apprêts. Les chapitres V (p. 66 à 98) et VI (p. 99 à 120) sont des plus curieux, ils s'occupent de la fabrication et de l'apprêt sous l'ancien régime des corporations, et ensuite vers 1860. L'auteur fait remarquer que l'étude de ces anciens procédés est fort instructive ; car on les comparant, à ce qui se fait aujourd'hui on trouve que certaines méthodes anciennes ont été mises de côté à tort. Nous arrivons maintenant au Livre II, dont le chapitre VII (p. 123 à 128) concerne le traitement ras tel qu'il est appliqué actuellement ; le chapitre VIII le rouissage et le grillage (p. 129 à 202). C'est un fort important chapitre qui contient des renseignements nombreux sur les divers procédés employés, les prix de revient ; leurs avantages et inconvénients, etc. Le traitement humide : dégraissage, dégorgeage, fixage est traité dans le chapitre IY, p. 203 à 230.

Le carbonisage chimique par les acides ou les sels qui a remplacé l'ancien nettoyage à la main appelé *épincetage* ou *épontillage* est étudié dans le chapitre X. Nous arrivons maintenant à la préparation des tissus, chapitre XI, p. 265 à 275 et aux apprêts proprement dits, essorage, élargissage (p. 274 à 313), c'est encore là une partie importante qui est traitée avec beaucoup de développements. Les machines pour le séchage dont les rames sont étudiées dans le chapitre XIII (p. 314 à 358), on trouvera réunis dans ce chapitre tous les renseignements pratiques qui ont été publiés sur la question.

L'apprêt des étoffes en continu, qui forme le chapitre XIV (p. 358 à 408), comprend une étude détaillée des diverses matières d'apprêt (gomme, fécules, dextrines, etc. Les presses, avec lesquelles on termine l'apprêt des étoffes, sont décrites dans le chapitre quinzième et dernier (p. 419 à 430).

Tel est dans son ensemble, un ouvrage que je considère comme de grande valeur. Non seulement il renferme tous les documents épars traitant du sujet, — ce qui facilite singulièrement les recherches — mais encore l'auteur, par ses aperçus personnels, par son expérience du sujet traité a donné à son ouvrage un côté original qui en rend la lecture des plus instructives. De tels livres sont plutôt rares, c'est un plaisir de les signaler aux intéressés.

L. L.

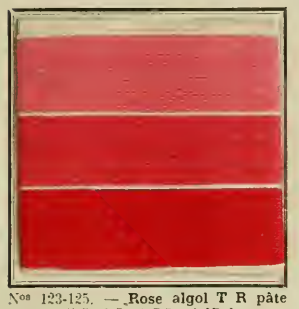
Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE

Lille. — Imp. G. SAUTAI

N° 120. — **Jaune inmédiat B G** (4 %) [*C.*]

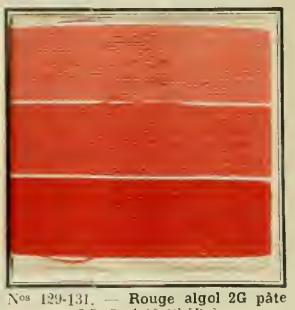
N° 121. — **Jaune immédiat B R** (4 %) [*C.*]

N° 122. — **Brun d'ortamine D,** fabrication Krusche & Ender à Pabianice.



Nos 123-125. — **Rose algol T R pâte** (1,5, 3,5 et 7,5 %) [*By*].

Nos 126-128. — **Diazo écarlate brillant R G** (dév. A) (1,2 et 5 %) [*By*].



Nos 129-131. — **Rouge algol 2G pâte** (2,5, 5 et 10 %) [*By*].

Nos 132-134. — **Vert katiguène M K extra** (3, 6 et 10 %) [*By*].

Nos 135-137. — **Bleu katiguène direct BF ext. conc.** (1,25, 2,5 et 5 %) [*By*].

Nos 138-140. — **Diazo vert lumière GF** (Dev. I) (0,75, 1,5 et 3 %) [*By*].

Nos 141-143. — **Cachou katiguène BF** (3,5, 7,5 et 15 %) [*By*].

Nos 144-146. — **Cachou katiguène 5RL** (5, 10 et 20 %) [*By*].

Nos 147-149. — **Brun katiguène foncé B** (3, 6 et 12 %) [*By*].

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 211. — Tome XVIII — 1er Juillet 1914

APPLICATION DU PERBORATE DE SODIUM

par M. E. TREPKA

Le perborate fut dans les derniers temps très recommandé pour blanchir les tissus ; et en effet — il rend de réels services dans le blanchiment des tissus multicolores et aussi dans quelques autres cas spéciaux. Néanmoins la pratique a démontré qu'il ne pouvait remplacer complètement le chlorure de chaux ou de soude, à cause de son prix élevé et de l'instabilité de ses solutions.

Je voudrai attirer l'attention sur une nouvelle application du perborate, qui me semble avoir une assez grande importance. Quiconque s'occupe de l'impression des tissus connaît bien les rayures ou traînées de couleurs, que la racle laisse parfois sur le tissu. Quand il s'agit des couleurs d'alizarine ou basiques, on enlève assez facilement ces traits de racle par le chlorage, avant d'apprêter les pièces ou en les apprêtant. Mais le nettoyage du fond blanc devient beaucoup plus difficile, dans le cas de rayures ou de taches, produites par le noir au campêche.

Ce noir contient ordinairement une quantité de matière colorante et s'imprime assez péniblement; d'autre part les rayures à enlever ne sont pas attaquées par les hypochlorites, qui font seulement virer leur nuance du noir au brun.

D'après mes observations, on peut très facilement enlever les traînées noires, au moyen du perborate, qui les détruit totalement sans laisser aucune trace. La méthode est très simple à exécuter et ressemble tout à fait au chlorage au tambour. Les pièces passent au foulard, s'imbibent de la dissolution du perborate (3-5 gr. par litre ; la force du bain doit être réglée de façon que l'intensité des dessins noirs ne souffre que d'une manière inappréciable), vont sur des tambours, où elles se sèchent ; pendant cette opération, les pièces achèvent de se blanchir et les rayures importunes du noir au campêche disparaissent complètement. Dans les cas où les traces étant très marquées n'ont pas disparu, il faut répéter l'opération.

La grande qualité du perborate consiste dans le fait qu'il agit spécifiquement sur le campêche, sans nuire aux autres couleurs du dessin (1). Sur des couleurs sulfurées et à la cuve, et spécialement sur les couleurs hydrones, le perborate agit d'une manière utile en avivant ces couleurs et en leur donnant plus d'éclat.

Même si les dessins ne contiennent pas de noir au campêche, le nettoyage du fond blanc, au perborate, donne souvent un résultat meilleur que le chlorage. C'est le cas des couleurs sulfurées qui, comme on le sait, sont trop sensibles au chlore. Si le chlorage donne un blanc ayant tendance à jaunir en magasin (par exemple quand les pièces sont préparées à l'huile et pas assez lavées après l'impression), il est aussi préférable d'employer le perborate.

On peut augmenter l'activité du perborate en y ajoutant des substances alcalines, mais alors la décomposition des solutions est plus rapide. Il est préférable d'avoir recours au phosphate de sodium (1-2 gr. par litre).

Tout cela nous permet de supposer que le perborate jouera un rôle plus important dans le nettoyage des tissus après l'impression que celui que lui désignent les indications des fabriques produisant le $NaBO_3 . 4H_2O$ spécialement pour le blanchiment.

E. TREPKA.

Saint-Pétersbourg,
Fabrique d'impression Léontieff.

(1) Certaines couleurs au chrome changent légèrement leurs nuances sous l'influence du $NaBO_3$.

NOTE SUR UN NOUVEL AGENT FIXATEUR EN IMPRESSION

par MM. Lucien **BAUMANN**, **G. THESMAR** et **Sam M. JONES**

Pli cacheté du 18 septembre 1912 (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse* 1914, p. 52).

(*Echantillon N°s* 154 *et* 155)

La présente note concerne l'application des produits de condensation de la formaldéhyde avec les phénols comme agents fixateurs des matières colorantes, des pigments et des poudres métalliques en impression.

Le procédé consiste à préparer une couleur d'impression contenant à l'état de dissolution ces produits de condensation. Après impression et vaporisage ces produits se trouvent fixés à l'état solide sur la fibre, et y fixent également les colorants, pigments ou poudres métalliques qui y sont incorporés.

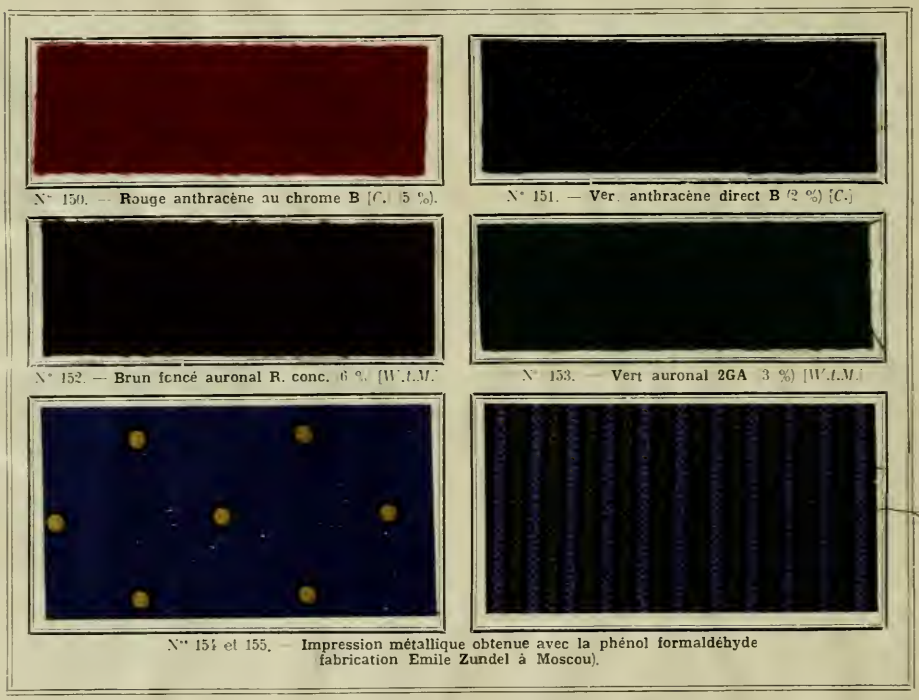
Si l'on chauffe, dans des conditions données, à une température voisine de l'ébullition, un mélange de formaldéhyde et de phénol, il se produit une condensation, et le liquide s'épaissit graduellement, au fur et à mesure que progresse la réaction. Il est recommandable d'activer la réaction par l'addition d'un agent condensateur, tel que le carbonate, le sulfite, l'hydrosulfite, le phosphate, l'acétate de potasssium ou de sodium, etc.

Lorsque l'épaisseur voulue est atteinte, on arrête de chauffer, puis on refroidit. En moyenne, une durée de réaction de 1 h. à 1 h. 1/2 suffit, et il faut éviter de la prolonger outre mesure, car le produit finirait par se solidifier après refroidissement.

Le produit de condensation que nous préparons, se présente sous forme d'un liquide jaune très visqueux, transparent, d'un filant remarquable, possédant toutes les qualités d'un excellent épaississant. Il est insoluble dans l'eau, et il ne peut, pour cette raison, être mélangé à aucun épaississant usuel. Il est soluble dans quelques corps organiques, tels que l'acétine, le phénol, la glycérine, l'alcool, et peut, dans les couleurs, être dilué avec ces produits.

Grâce à ses remarquables qualités d'épaississants, la phénol-formaldéhyde préparé d'après nos indications s'imprime à la perfection, même avec addition de qualités notables de pigments ou de poudres métalliques. On peut également y incorporer des matières colorantes qui s'y dissolvent facilement.

Le mode opératoire est le suivant : On imprime,



N° 150. — Rouge anthracène au chrome B (C. 5 %).

N° 151. — Vert anthracène direct B (2 %) (C.)

N° 152. — Brun foncé auronal R. conc. 6 %. (W.A.M.)

N° 153. — Vert auronal 2GA 3 %) (W.A.M.)

N°s 154 et 155. — Impression métallique obtenue avec la phénol formaldéhyde fabrication Emile Zundel à Moscou).

sèche comme d'habitude dans la course chauffée et fixe en passant 4 minutes au petit Mather-Platt. On peut aussi vaporiser 1 heure dans un grand vaporisage. On finit en savonnant au large.

Le grand avantage de cette couleur réside en ce qu'elles peut être associée à toutes les catégories de couleurs fixées par vaporisage rapide ou prolongé, et qu'elle peut être associée à toutes les catégories de ci, ce qui, pour les impressions métalliques, n'était pas possible jusqu'à ce jour.

Nous ajouterons que le produit épais de condensation, ainsi que les couleurs finies se conservent très bien, un épaississement ultérieur n'ayant pas lieu à froid. Le phénol peut être remplacé, dans la réaction de condensation, par d'autres dérivés prhénoliques.

Nous donnons ci-après, à titre d'exemple, une recette pour la préparation d'une couleur pour impression métallique :

400 phénol 90 %
600 formaldéhyde 36 %
40 carbonate de potassium 44°

On chauffe à l'ébullition pendant 1 h. 1/4 à 1 h. 1/2, dans une chaudière à double fond, à la vapeur indirecte.

On obtient environ :
750 de produit de condensation, auquel ou ajoute
250 acétine.

1000

Puis on refroidit .

650 de ce mélange sont additionnés de
350 de poudre métallique.

1000

Nous devons à l'obligeance de la fabrique de M. Emile Zundel à Moscou, les deux échantillons qui illustrent cette note. L. L.

Rapport sur le travail de MM. Lucien BAUMANN, G. THESMAR et Sam. M. JONES,

par MM. **MARTIN BATTEGAY et F.-A.-M. NŒLTING**

Nous avons examiné le pli N° 2204 déposé par MM Baumann, Thesmar et Jones le 18 septembre 1912, et nous avons répété les essais qui y sont décrits.

Le pli traite de l'application des produits de condensation de la formaldéhyde avec les phénols comme agents fixateurs des matières colorantes, des pigments et des poudres métalliques.

En ce qui concerne les matières colorantes, l'emploi d'agents fixateurs de ce genre a été signalé par Camille Favre (Rev. Gén. des Mat. col., 1901, p. 180) qui s'en sert comme mordant pour remplacer le tannin.

Nous trouvons en outre, dans le recueil des brevets allemands de Friedlaender, le D.R.P. 174.745 cl. 22f[1] datant de 1904, qui décrit l'application des mêmes agents pour la fixation sur fibres textiles des colorants basiques tels que la fuschine acide, etc. L'auteur E. R. L. Blumer, dissout dans ce but le produit de condensation du phénol avec la formaldéhyde dans un alcali, en imprègne le tissu et provoque la fixation du bain de teinture acide.

L'emploi de la bakélite *seule* sans addition d'autres épaississants, c'est-à-dire la fixation des pigments, des laques et des poudres métalliques avec le produit de condensation des phénols avec la formaldéhyde, constitue une nouveauté.

Nous insistons sur l'application de la bakélite *seule*, car nous ne voulons pas omettre de rappeler l'emploi de ces mêmes produits de condensation combinés à d'autres épaississants fixateurs.

L'un de nous (1) l'a déjà mentionné dans son rapport sur le pli cacheté de M. J. Stéphan du 7 septembre 1901, traitant de la fixation des poudres métalliques, combine sans s'en douter la gélatine avec la bakélite (résorcine et héxaméthylènetétramine).

L'application intentionnelle de la bakélite jointe à la séricose (acétylcellulose) se rapproche de cette dernière combinaison et a été déposée le 26 novembre 1912 par MM. J. Heilmann et Cie, F. Wagner et M. Battegay (2), c'est-à-dire environ 2 mois après et indépendamment du pli des chimistes de la Manufacture Zundel.

L'emploi des produits de condensation du phénol avec la formaldéhyde pour l'impression sur tissu est à notre avis absolument indépendant des applications décrites dans les brevets de Baekeland.

Ce dernier a dirigé surtout ses essais vers la production de matières plastiques et isolantes et incombustibles.

La solidité au lavage des effets obtenus d'après le procédé Baumannn-Thesmar-Jones est telle qu'ils peuvent être imprimés au rapport avec les couleurs vapeur, sans crainte qu'ils ne souffrent des opérations du finissage.

Nous considérons que le pli cacheté de MM. Baumann, Thesmar et Jones constitue une nouveauté très intéressante et vous proposons donc, Messieurs, son impression au Bulletin suivi du présent rapport.

(1) Notre *Bulletin*, Janvier, 1913.
(2) Notre *Bulletin*, Avril 1913.

A PROPOS DE LA DECOUVERTE DE LA SOIE ARTIFICIELLE

Tout récemment, le 26 avril dernier, la *Société of Dyers and Colorist de Bradford*, décernait à M. le comte de Chardonnet l'inventeur de la soie artificielle, sa plus haute récompense : la médaille de Perkin. Presque en même temps la *Société Industrielle de Mulhouse* attribuait sa grande médaille d'honneur à M. Bronnert, dont on connaît les travaux importants sur la soie artificielle, produite par dissolution de la cellulose dans la liqueur cupro-ammoniacale de Schweitzer.

Nous croyons intéressant de reproduire d'une part les discours qui furent prononcés lors de la remise, à M. de Chardonnet, de la médaille Perkin, et d'autre part, le rapport de MM. Nœlting et Binder, sur les travaux de M. Bronnert.

La Société Dyers and Colorist décerne la médaille Perkin, à M. le Comte de Chardonnet, inventeur de la soie artificielle

Au cours du dîner annuel qui eut lieu le 26 avril 1914 ; la *Société Dyers and Colorists*, que préside

M. H. G. Tetley, qui s'est particulièrement attaché à la question de la soie artificielle, la médaille Perkin a été décernée à M. le Comte de Chardonnet, inventeur de la soie artificielle.

Le Président, G. Tetley, prononça ce toast :

« Qu'il me soit permis, Messieurs, de constater avec nous une coïncidence remarquable entre deux dates, également mémorables. Quarante ans se sont écoulés depuis la fondation de notre Société ; il y a quarante ans aussi, Monsieur le Comte de Chardonnet prenait son premier brevet. C'est donc aujourd'hui, pour la Société, une occasion de s'honorer doublement que de décerner la Médaille Perkin à Monsieur le Comte de Chardonnet pour la découverte qui constitue une création véritable, puisque, par elle, une fibre nouvelle a été ajoutée à la liste de celles que l'on connaissait.

« A deux reprises différentes la Société a eu précédemment a accorder cette distinction. C'était, dans les deux cas, pour des découvertes qui consistaient à reproduire une substance naturelle déjà connue, mais l'une et l'autre de ces découvertes avaient pour résultat de faire un tort considérable aux produits existants.

« Il n'en est pas de même aujourd'hui, et nous sommes conviés à honorer un homme dont les travaux, loin de nuire à qui que ce soit, ont au contraire rendu les plus grands services.

« Nous pouvons nous représenter les difficultés qu'eût à vaincre Monsieur le comte de Chardonnet. Pour moi, je suis convaincu qu'il lui a fallu étudier, de très près les procédés du ver à soie et que ce sont ces procédés mêmes qu'il a réussi à imiter complètement.

« Le ver à soie empruntait la cellulose à la feuille du mûrier. Des moyens naturels lui permettaient de digérer cette cellulose et de la transformer en un produit animal : la solution excrétée par le ver, grâce aux deux orifices très petits qu'il possède, n'est plus, en effet, de la cellulose végétale mais bien une substance animale. Le comte de Chardonnet, pas plus que personne ne le saurait faire, ne trouva pas le moyen de métamorphoser une substance du règne végétal en une autre du règne animal, mais les procédés chimiques et mécaniques, permettant de dissoudre la cellulose et d'amener cette dissolution à exsuder par de petits orifices sous les apparences d'un fil brillant semblable en quelque sorte à de la soie, montrèrent une très grande analogie avec la façon de faire de la nature.

« C'est donc grâce à une étude soigneuse et très serrée des méthodes du ver à soie que notre hôte distingué a pu parvenir à créer cette nouvelle fibre. Rien de semblable n'existait jusqu'alors. Il en est produit actuellement des quantités considérables, et c'est là, ainsi que vous le savez, une des principales raisons qui font l'importance industrielle et commerciale de la ville de Bradford.

Pour moi, que cette grande industrie touché de très près ce sera donc avec le plus vif plaisir que je vous proposerai de porter un toast à la santé de Monsieur le Comte de Chardonnet, président de la *Société la Soie artificielle de Chardonnet.*

M. Emile Defaucamberge, administrateur de la Société La Soie de Chardonnet prononce ensuite quelques mots en français :

Monsieur le Président,
Monsieur le Comte de Chardonnet,
Messieurs,

« Au nom des différentes Sociétés Françaises que j'ai l'honneur de représenter ici, qu'il me soit permis de présenter au Président et au Conseil de la *Société des Teinturiers et Coloristes*, nos remerciements les plus sincères pour avoir bien voulu nous inviter à assister, ce soir, aux hommages rendus à notre illustre compatriote, M. le Comte de Chardonnet.

« Votre invitation, Messieurs, en même temps qu'elle nous procure la satisfaction de participer au triomphe de l'inventeur de la soie artificielle, est pour nous encore une nouvelle manifestation de l'amitié anglo-française qui nous est si chère.

« Après le discours de M. Tetley, je sens que rien de ce que je pourrais dire ne saurait ajouter à la valeur du témoignage de reconnaissance et de sympathie qui a été adressé au héros principal de cette cérémonie.

« Permettez-moi donc, Messieurs, en levant mon verre en l'honneur du Comte de Chardonnet, de dire simplement que ses compatriotes qui recueillent aujourd'hui les fruits de sa vie de travail, savent bien ce qu'ils doivent à sa science et à son labeur et que c'est pour eux une grande joie de pouvoir profiter de l'occasion que votre gracieuse invitation leur a offerte de s'associer à cette manifestation si justifiée de sympathie et d'estime pour l'inventeur, le père, si je puis dire, de l'industrie de la soie artificielle ».

Le Comte de Chardonnet, accueilli par de vifs applaudissements prononça en français, lui aussi, le discours suivant :

Monsieur le Président,
M. Tetley,
Messieurs,

« Je ne saurais vous exprimer combien je suis profondément touché et combien je suis fier de la haute dinstinction que vous m'avez si aimablement conférée.

« L'autorité universelle dont jouit votre société rehausse encore la valeur de ce prix. J'y vois une preuve nouvelle de la sympathie de l'Angleterre pour la France, sympathie d'où naquit l'entente cordiale entre les deux nations et qui contribue si grandement à la paix du monde et au développement de la civilisation. Vous avez bien voulu prendre intérêt à la genèse de l'invention de la soie artificielle. Cette invention ne fut pas due au hasard : l'étude des œuvres de la Nature, l'expérience, le raisonnement ont été mes guides les plus sûrs. S'il me faut ici parler de moi-même beaucoup plus que je ne le désirerais, c'est parce que, longtemps, j'ai travaillé sans collaborateur.

« J'étais préparé à ces recherches par mes études d'ingénieur, par l'élevage du ver à soie et par la pratique des procédés de Pasteur. J'avais eu également l'avantage d'acquérir des connaissances en mécnique textile.

« Lorsque l'idée me vint d'imiter aussi fidèlement que possible le travail du ver à soie, j'eus à déterminer tout d'abord scientifiquement les conditions d'où dépend l'éclat soyeux d'une fibre textile. Ces conditions sont la finesse, la continuité de surface et la transparence. Il est nécessaire pour obtenir un brillant soyeux que la lumière joue dans la fibre comme dans un diamant. Sans la transparence, la fibre n'offre qu'un éclat superficiel analogue à un vernis. L'éclat soyeux se trouve dans la soie naturelle, dans le verre, la gélatine, étirés en fils minces, etc. Il est donc évident que ce véritable éclat soyeux ne saurait exister dans un fil opaque, dans un émail, ou dans une fibre artificielle obtenue par précipitation.

« D'ailleurs, précipitation signifie discontinuité ; la force de tension d'une fibre produite de cette façon ne peut égaler celle d'une soie artificielle qui est demeurée constamment transparente pendant la durée de la préparation.

« En outre de ces trois qualités physiques indispensables, il était encore nécessaire d'obtenir une résistance comparable à celle de la soie, sinon le produit ne saurait être d'aucune valeur pratique.

« Il fallait donc soumettre à un essai toutes les substances susceptibles d'être étirées en fibres textiles, telles que la cellulose dissoute dans le réactif de Schweitzer, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique ou encore telles que l'albumine du sang, la gélatine, la nitrocellulose dissoute. Seule, cette dernière substance a pu fournir des fibres présentant les mêmes conditions de finesse, d'éclat et de résistance que la soie naturelle.

« Le choix fait il y a vingt-cinq ans est demeuré le meilleur. Les chimistes ont bien cherché autre chose depuis ces vingt-cinq années, mais il n'a pas été possible de trouver quoi que ce fût qui égalât la nitrocellulose comme imitation de la soie naturelle; les soies ainsi obtenues sont restées, si je puis m'exprimer ainsi, l'aristocratie des soies artificielles. Mais, pour que la nitrocellulose puisse être filée, il est absolument nécessaire que son degré de nitration ne soit pas supérieur à 2 à 3 pour cent. Comme aucun procédé connu ne permettait de déterminer ce point, il a fallu en chercher un, et j'eus la bonne fortune de le trouver dans l'emploi du microscope polarisant. Cette méthode d'analyse optique, comparable à l'analyse des sucres au moyen du saccharimètre, est devenue la base fondamentale et indispensable de la fabrication des soies artificielles au collodion.

« Les fils de nitrocellulose obtenus, il les fallait soumettre à une dénitration pour les rendre moins inflammables. Cette opération présenta tout d'abord des difficultés et me causa de nombreux désappointements.

« Toutes ces complications me découragèrent au début, mais, quand je me fus rendu compte que rien ne pouvait les remplacer, je repris espoir en songeant à la machine à vapeur qui n'utilise, somme toute, qu'une faible partie de la chaleur du foyer et sur laquelle reposent pourtant exclusivement d'importantes industries modernes.

« J'adoptai donc le collodion et construisis la machine capable de le mettre en œuvre. Dès lors la soie artificielle était créée.

« Vous connaissez tous le rapide développement de cette industrie et ma présence ici montre quel prix on a pu y attacher.

« Cependant, Messieurs, certains échecs ont entravé nos progrès ; ils ont entraîné de longues recherches auxquelles nous avons dû nous livrer, mes collaborateurs et moi, mais nous avons réussi à en venir à bout.

« Grâce à la transformation des machines à filer, à tresser et à dénitrer, nous obtiendrons désormais une régularité mathématique dans la finesse du fil sur toute sa longueur. Nous produirons facilement des fils de 35 à 40 deniers. La soie, délivrée en bobines, sera prête au tissage. Dès maintenant nous pouvons garantir une force de tension égale à celle de la soie naturelle de Canton ou du Japon. Le prix sera le même que celui de la soie viscose.

« Tel est, Messieurs, notre plan, exposé aussi brièvement que possible. Qu'il me soit permis de vous exprimer encore toute ma gratitude pour votre splendide hospitalité et pour l'intérêt que vous avez bien voulu apporter à mon œuvre, intérêt dont la réunion de ce soir est la manifestation la plus frappante.

« Je suis heureux, à l'heure où vous couronnez mes efforts, de pouvoir vous faire part des derniers résultats acquis. C'est avec le plus grand plaisir que nous vous soumettons nos nouvelles productions, assurés que nous sommes que, dans des mains aussi expérimentées que les vôtres, les perfectionnements obtenus ouvriront de nouveaux et vastes débouchés à l'industrie de la soie artificielle. Vous développerez cette industrie avec le génie et la persévérance qui ont fait la grandeur de votre pays dans tous les domaines de l'activité humaine.

« Après moi beaucoup d'autres travailleront dans cette voie et l'élargiront sans doute, mais votre médaille Perkin constituera un monument précieux qui préservera à tout jamais de l'oubli le nom de son auteur.

« Encore merci ».

« A nos hôtes »,

M. Georges Douglas (Président sortant), en proposant un toast « à nos hôtes », exprima combien la Société avait eu d'honneur et de plaisir à recevoir, à l'occasion de son assemblée annuelle, des hôtes aussi nombreux que distingués. L'année précédente ils avaient eu l'avantage de voir au milieu d'eux un grand savant en même temps qu'un juriste éminent. Lord Moulton. Cette année de nombreux invités s'étaient joints à eux pour honorer le Comte de Chardonnet à qui la Société avait décerné sa plus haute récompense pour son important

travail relatif à l'invention et à la production industrielle de la soie artificielle. M. DOUGLAS insista encore sur ce que pouvait avoir de véritablement magique pour le profane la transformation de la matière brute en soie artificielle. « M. TETLEY, dit-il, nous a parlé d'une transformation de la cellulose, et cela pourrait presque être considéré comme un bouleversement dans les vues de la chimie. Pendant un certain temps on parut s'attacher à une recherche constante d'éléments nouveaux, à la production d'unités de plus en plus élémentaires. Les choses ont changé et l'on tend vers l'unité et la transformation des différentes substances. N'est-ce pas ce qui se passe en physique où l'on constate une connexion intime entre la chaleur, l'électricité et les autres forces ? Ce qui était considéré comme un gaz n'en est plus un nécessairement, puisque, entre les mains du magicien, il devient un liquide ou même un solide. N'y a-t-il pas aussi comme une sorte de coup de baguette magique dans cette métamorphose en soie artificielle de la pulpe de bois ou des déchets de coton. M. TETLEY n'a nullement exagéré en affirmant que la découverte de la soie artificielle n'avait nui en rien à la soie naturelle. Bien au contraire, et quoi qu'on ait pu craindre tout d'abord de la rivalité, l'expérience a prouvé que la nouvelle soie n'avait fait que stimuler le goût pour cette sorte d'article et que la production de soie naturelle n'en avait aucunement souffert. Une chose pourtant demanderait qu'on s'en occupât : ne semble-t-il pas qu'il y aurait lieu de ne pas conserver pour la découverte de M. le Comte de CHARDONNET cette appellation de soie artificielle qui est indigne d'elle, et ne pourrait-on trouver un nom nouveau qui ne saurait être mieux accueilli que par les partisans mêmes de la soie véritable ».

M. DOUGLAS, en terminant, tint à faire ressortir encore tout ce qu'il avait fallu de temps, d'études et de recherches aux chimistes et aux techniciens pour transformer en produit industriel un produit de laboratoire dont l'apparition avait pu surprendre par sa soudaineté mais qui avait été cependant soumis à une assez lente évolution. Il se félicita enfin de pouvoir compter parmi les personnes présentes un grand nombre de celles qui s'étaient intéressées aux développements laborieux de cette belle découverte et associa particulièrement à son toast le nom de M. CROSS qui a fait d'importants travaux dans ce sens.

Le Dr BRONNERT, un des plus actifs représentants de l'industrie de la soie artificielle en Allemagne, empêché d'assister à la réunion, s'était fait excuser.

M. C. F. CROSS en quelques mots aimables adressés au Comte de CHARDONNET exprima tout le plaisir qu'il éprouvait d'avoir pu assister à la remise de la médaille Perkin à leur collègue et ami, et, faisant allusion à ses propres travaux, dit que le Comte de CHARDONNET qui avait consacré à son œuvre une grande partie de sa vie avait certainement dû constater, comme lui-même, combien les années après les mois passent avec rapidité et éprouver, le délai de protection de quatorze ans écoulé, ce sentiment que l'on n'a pas fait beaucoup de progrès, en dépit de toute l'énergie, de tous les efforts que l'on a dépensés. « Si je devais parler en français, dit M. CROSS, il me serait difficile de trouver le mot juste, il m'est impossible d'en trouver un autre pour qualifier notre hôte que celui de génie, nous avons, nous, un adjectif qui a perdu sa signification primitive c'est le mot « génial », mais dans l'esprit même de l'entente cordiale, je joindrai les deux appellations et je dirai que notre ami, M. le Comte de CHARDONNET, est un génie génial. Nous sommes heureux d'ailleurs comme membres de l'entente cordiale, de reconnaître que la France a manifesté dans ces derniers temps quelques-uns de ces extraordinaires traits de génie. Le canal de Suez n'en est-il pas un et l'automobile un autre ? Et tout récemment la France n'a-t-elle pas, grâce à l'aéroplane, cet événemet sensationnel de la vie moderne, pris la plus grande place avec ses mécaniciens ? Nous autres Anglais, nous avons la pensée plus lente, mais nous savons, une fois le travail le plus difficile accompli, adopter l'idée et en tirer des bénéfices financiers, industriels et commerciaux. Il est donc de toute justice que nous payions tribut au Comte de CHARDONNET, non seulement pour lui-même, mais aussi comme représentant nos frères de l'entente cordiale, et que nous reconnaissions hautement qu'il y a en France une somme de génie et de pensée puissante et originale qui a créé une ère de progrès dans la science et dans l'industrie ».

G. J. *trad.*

La SOCIETE INDUSTRIELLE DE MULHOUSE attribue à M. Bronnert, sa grande médaille d'honneur.

RAPPORT SUR LES TRAVAUX DE M. EMILE BRONNERT, DIRECTEUR DE LA FABRIQUE DE SOIE ARTIFICIELLE DE NIEDERMORSCHWILLER (1)

par MM. **Emilio NŒLTING** et **Félix BINDER**

M. Emile Bronnert, après avoir acquis brillamment ses diplômes de pharmacie, se sentit attiré irrésistiblement vers la chimie. Il continua ses études à l'Université de Strasbourg et les termina, avec succès, en soutenant une thèse qui lui valut le titre de docteur en chimie. En 1893, il entra à l'Ecole de Chimie de Mulhouse, comme préparateur du directeur, M. NŒLTING. Transplanté dans ce milieu nouveau, M. BRONNERT ne tarda pas à se signaler à l'attention de son entourage par ses hautes capacités scientifiques, l'étendue exceptionnelle de ses connaissances et une puissance de travail extraordinaire.

Au cours de l'année 1895, quelques industriels de Mulhouse, avec M. Théodore SCHLUMBERGER à leur tête, entrèrent en pourparlers avec le comte de Chardonnet, le pionnier de la soie artificielle, dans le but d'installer cette industrie en Alsace. Ayant besoin d'un chimiste pour les recherches préliminaires, ils engagèrent, sur le conseil de M.

(1) Bull. Soc. Ind. Mulh. 1914.

NŒLTING, M. Emile BRONNERT qui, de ce jour, fut acquis entièrement à la technologie de la cellulose et particulièrement à l'industrie de la soie artificielle.

La nitrocellulose, l'alcool, et surtout l'éther, matières premières de la fabrication de la soie Chardonnet, sont d'un maniement dangereux ; aussi l'établissement, en Alsace, d'une usine appelée à produire, dans de telles conditions, se heurta-t-il, de la part des autorités, à de sérieuses objections. Ces difficultés incitèrent Emile BRONNERT à faire de patientes recherches de laboratoire, qui lui suggérèrent des vues nouvelles sur le caractère de la nitrocellulose et furent le point de départ de sa première invention, la préparation du collodion sans éther. Le Syndicat mulhousien, animé d'un esprit d'initiative qui l'honore, ne manqua pas d'encourager l'auteur de ce premier résultat, et M. BRONNERT, disposant désormais de moyens suffisants, put consacrer quatre années à mettre ses inventions au point. Mais en même temps il poussait ses investigations vers des solutions plus avantageuses du problème auquel il s'était voué : la fabrication économique de *fils brillants artificiels*.

Le principe de sa première invention est basé sur l'observation suivante : le coton, de préférence *préablablement mercerisé*, donne, après une nitration appropriée, un produit qui, imprégné d'une solution concentrée de chlorure de calcium, peut être séché sans danger d'explosion. Il se dissout alors dans l'alcool, sans addition d'éther, en chauffant au bain-marie, à 60° environ. Ce nouveau collodion est très stable et se file dans l'eau chaude simplement.

Le mode opératoire est décrit dans le brevet américain N° 573.132, du 15 décembre 1896, auquel correspond le brevet allemand N° 93.009. Il en est fait mention également dans un mémoire présenté à la Société industrielle de Mulhouse (1). Le procédé fut essayé en grand à l'usine de Glattbrugg, en Suisse, qui en devint acquéreur.

Mais déjà se dessinaient de nouveaux horizons.

La découverte du *xanthate de cellulose*, par CROSS et BEVAN étant brevetée et encore incomplètement étudiée, M. BRONNERT dirigea ses investigations parmi les dissolvants, d'une part vers la liqueur cupro-ammoniacale de SCHWEITZER et, d'autre part vers le chlorure de zinc. Il prit, au nom du Consortium mulhousien, les brevets français N° 290.405, du 28 VI 1899 (D.R.P. 109.996, du 2 V 1899), et 290.406, du 29 VI 1899 (D.R.P. 119.098, du 9 V 1899).

Le coton, traité au chlore électrolytique et imprégné de soude caustique concentrée, se convertit en cellulose bisodique, qu'on mélange intimement avec du sulfate de cuivre pulvérisé, *en évitant tout échauffement* La cellulose hydratée forme avec le cuivre une cellulose cuprique très soluble dans l'ammoniaque ; cette solution se file dans des bains acides qui précipitent la cellulose. On peut varier le procédé en introduisant la cellulose bisodique dans de l'ammoniaque contenant en dissolution une quantité de sulfate de cuivre équivalente à la soude combinée à la cellulose.

C'est à cette époque que M. BRONNERT rencontra le Dr FREMERY, chimiste, et M. URBAN, ingénieur, qui fabriquaient à Oberbruch, près d'Aix-la-Chapelle, des filaments de carbone pour lampes à incandescence. Tous deux s'intéressaient aussi à la soie artificielle et employaient, comme précédemment pour les filaments destinés à être carbonisés, une solution de cellulose dans la liqueur de SCHWEITZER, préparée en oxydant des rognures de cuivre par un courant d'air ou d'oxygène dans de l'ammoniaque aqueuse. (D.R.P. 98.642, du 1 XII 1897, pris au nom d'un parent de M. FREMERY, le Dr HERMANN PAULY). Dans ces conditions, la dissolution se fait lentement, et MM. FREMERY et URBAN avaient imaginé de faire intervenir le froid, pour empêcher la cellulose de s'altérer en s'hydrolysant. Cette précaution est d'une importance capitale dans la fabrication de la soie au cuivre.

Des liens d'une étroite amitié ne tardèrent pas à s'établir entre MM. FREMERY et URBAN d'une part et M. BRONNERT de l'autre ; les résultats de leurs travaux furent mis en commun, et il s'opéra par consentement mutuel une fusion entre le groupe Mulhousien et celui d'Aix-la-Chapelle.

La conséquence de cette entente fut la fondation d'une société par actions, dénommée *Vereinigte Glanzstoff-Fabriken*. En effet, le nom de « Glanzstoff » avait été donné à la nouvelle soie artificielle au cuivre.

Chacun des trois collaborateurs se fit un point d'honneur de doter son pays d'origine d'une fabrique de soie au cuivre. C'est ainsi qu'une usine fut fondée à Oberbruch, dans la Province rhénane, sous la direction de M. FREMERY, une autre à Niedermorschwiller, en Alsace, avec à sa tête M. BRONNERT. Enfin, une Société spéciale installa, un peu plus tard, une fabrique à St-Pœlten, en Autriche, avec M. URBAN comme directeur. Il nous est particulièrement agréable de rappeler à ce propos que l'éminent président de la Société industrielle, M. Th. SCHLUMBERGER, prit moralement et matériellement une part très large à la création des « Vereinigte Glanzstoff-Fabriken », à Elberfeld, et plus particulièrement de l'établissement alsacien.

Les trois usines restèrent en rapports constants, et leurs directeurs unirent avec une louable entente tous leurs efforts pour le plus grand bien de la nouvelle industrie ; aussi cette collaboration, continuellement avivée par stimulation réciproque, fut-elle d'une fécondité remarquable. L'un des premiers résultats se traduisit par l'emploi judicieux du froid dans la préparation des liqueurs cupro-ammoniacales, dont la teneur en cuivre fut, par ce fait, doublée ; elles acquirent en même temps la capacité de dissoudre une quantité de cellulose plus de trois fois plus grande, tout

(1) Emploi de la cellulose pour la fabrication de fils brillants imitant la soie, par le Dr E. Bronnert. — Bull. Soc. ind. 1900, p. 177.

en réalisant une économie sur le cuivre et sur le temps nécessaire à la dissolution (D. R. P. 115.989, du 11 I 1900).

L'opération importante, qui consistait à traiter préalablement le coton écru, devint l'objet d'études spéciales dont les résultats sont consignés dans plusieurs brevets (D. R. P. 111.313, du 17 III 1899 ; 119.098, du 9 V 1899 et 119099, du 13 V 1900).

Le lavage et le séchage des fils gélatineux nouvellement formés se font suivant des procédés méthodiques, extrêmement délicats, couverts par les brevets : D. R. P. 111.409, du 11 III 1899 ; 111.790 du 5 II 1899 ; 121.429, du 10 III 1899 ; 121.430 du 13 VIII 1899.

Les mêmes soins furent donnés à la coagulation par l'acide sulfurique (D. R. P. 125.310, du 19 X 1900).

L'industrie de la soie au cuivre prit un essor nouveau, en 1905, par la découverte de l'action particulière qu'exerce la soude caustique concentrée sur la solution cupro-ammoniacale, quand on produit les gros filaments connus sous le nom de *crin artificiel* (*Sirius*). En effet, lorsqu'on essaie d'obtenir dans de l'acide sulfurique ou même acétique un gros fil, celui-ci est peu solide, cassant et mat. Si, au contraire, on se sert de soude caustique concentrée, de préférence à chaud, il se forme d'abord un fil de cellulose cuprosodique, auquel on peut soutirer la soude, puis le cuivre, par lavage à l'eau, puis à l'acide faible. Ce fil possède, après séchage, une *solidité* et une *élasticité* remarquables. — A ceci se rapportent les brevets : D. R. P. 186.766, du 17 I 1905 ; 188.913, du 17 I 1905 ; 169.567, du 17 I 1905.

Les qualités de ce nouveau fil ont eu sur les affaires de la Société une influence considérable, qui s'est traduite par une étonnante prospérité.

Il s'imposait d'appliquer le même procédé aux fils fins, au « Glanzstoff » proprement dit. Nous en trouvons la première mention dans les brevets de la maison MEISTER, LUCIUS & BRUNING, à Hœchst a. Main : D. R. P. 186.387 du 14 IX 1904 ; 190.217 du 17 I 1905.

Les « Vereinigte Glanzstoff-Fabriken » éliminèrent cette concurrence par l'acquisition des dits brevets, mais ce n'est qu'en 1907 que les trois directeurs réussirent à surmonter les difficultés inhérentes à l'emploi de la soude caustique pour les fils fins et à fabriquer un fil supérieur à celui qu'on obtenait dans l'acide. Le moyen ne manque pas d'originalité : certains corps organiques hydroxylés, tels que les sucres, la glycérine, les dextrines, ajoutés soit à la solution de cellulose, soit au bain sodique de coagulation, paraissent avoir un double effet. D'un côté ils tempèrent l'action trop coagulante de l'alcali concentré, nécessaire pour la filature rapide et économique, de l'autre ils se combinent à une partie du cuivre qu'ils entraînent dans les eaux de lavage, tout en en laissant une portion, apparemment dissoute dans le fil. Les corps hydroxylés susdits agissent, en quelque sorte, comme des acides faibles, enlevant partiellement le cuivre sans détériorer le filament, mais semblent aussi se combiner avec la cellulose cupro-sodique. Cette soie, une fois lavée et séchée, est très brillante, d'un beau bleu et d'une transparence parfaite. Un traitement ultérieur à l'acide enlève tout le métal, et le fil de cellulose pure, qui reste, se distingue par sa grande élasticité et une résistance à l'humidité, que ne possédait pas le fil coagulé à l'acide, d'après l'ancienne méthode. (D. R. P. 208.472, du 23 IV 1907 ; 229863, du 1 X 1907 et 218.490, du 23 IV 1907).

L'hydroxyde de cuivre colloïdal, qui a passé dans la soude caustique chaude, peuvent être récupérés les eaux de lavage, et l'ammoniaque éliminée par la soude caustique chaude, peuvent être récupérés d'après des procédés ingénieux. Au moment où le gaz ammoniac se dégage sur les fils, on le chasse, à l'aide d'un ventilateur, dans les eaux de lavage contenant l'hydroxyde de cuivre, avec lequel il se combine. Cette liqueur, descendant ensuite en cascade dans des colonnes de distillation, rencontre un jet de vapeur. Celui-ci entraîne l'ammoniaque, qu'on condense ultérieurement, pendant que, sous l'influence de la chaleur, le sucre réduit l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux. Cet oxyde, se trouvant en suspension dans le liquide, est ensuite « collé » par une addition d'empois d'amidon, recueilli par décantation, puis calciné. Le métal ainsi récupéré rentre dans la fabrication (D. R. P. 239.214, du 19 IV 1910 et 233.476, du 19 VI 1910).

L'emplacement du sucre par des solutions concentrées des sels sodiques d'acides organiques hydroxylés, tels que les acides lactique, glycolique et autres, a permis d'obtenir finalement de bons fils, même en diminuant considérablement la concentration de la soude caustique (D. R. P. 268.261, du 2 IX 1912).

Malgré les perfectionnements continuels que les directeurs des trois usines apportaient à la soie dite « Glanzstoff », ils ne perdaient pas de vue les progrès lents, mais sûrs, que faisait la « Viscose » entre les mains du prince Guido HENCKEL von DONNERSMARCK, en Allemagne, de COURTAULDS Limited, en Angleterre et du groupe CARNOT, en France, Suisse, Belgique et Italie.

La soie au cuivre, bien étudiée dès le début, ne donne jamais que des bénéfices. La viscose, au contraire, engloutit des millions pendant des années, avant d'être mise définitivement sur pied. Elle avait cependant l'avantage d'utiliser moins d'ingrédients dont le prix imposait la récupération, d'employer comme matière première de la pâte de bois au lieu de coton et de donner un fil moins transparent et par conséquent plus apprécié par le tissage.

Les inconvénients de la viscose résultent principalement de l'emploi du sulfure de carbone et de l'instabilité des solutions, dont il résulte la difficulté de précipiter un fil homogène.

Le premier coagulant vraiment pratique ne fut trouvé qu'en 1905 dans les usines de DONNERSMARCK. C'était l'acide sulfurique, tempéré dans son

action par une addition convenable de sulfate de soude (D. R. P. 187.947, du 2 V 1905, par Max Muller, publié seulement en 1907).

La Société des « Vereinigte Glanzstoff-Fabriken » acheta, en 1911, l'établissement Henckel von Donnersmarck, à Stettin, ainsi que tous ses brevets. Ses directeurs introduisirent dans la fabrication de la viscose l'esprit de méthode raisonnée et scientifique qui avait fait ses preuves dans l'industrie de la soie au cuivre. Propriétaire du brevet Müller-Donnersmarck, la Société ne tarda pas à consolider sa situation par une série de patentes nouvelles, qui étendaient et développaient l'invention primitive.

De là sont issus :

1° Le brevet autrichien N° 63.635, fixant le meilleur rapport entre le sel et l'acide.

2° Les brevets N°s 65.446, du 10 I 1913, et 65.447, du 10 I 1913, déterminant les conditions dans lesquelles l'acide sulfurique pouvait être employé seul ;

3° Le brevet français N° 454.011, du 5 II 1913, qui préconise comme coagulant le lactate de soude concentré, aiguisé d'acide lactique.

La production totale de la soie artificielle dans le monde — en *viscose* et *soie au cuivre,* car on ne fait plus guère de soie nitrée — se monte à environ 31.000 à 32.000 kilogrammes par jour, c'est-à-dire à 9 1/2 millions de kilogrammes par an.

Pour donner une idée de la prospérité à laquelle sont arrivées les « Vereinigte Glanzstoff-Fabriken », en Allemagne, nous dirons que la Société, fondée en 1900, au capital de deux millions de mark, fournit, la première année, une production de soie valant m. 493.444.74 et un bénéfice brut de m. 134.066,28. En 1912, le capital ayant été élevé à cinq millions de mark, la production atteignit une valeur de m. 8.816.431,93, laissant un bénéfice brut de m. 4.578,039,15, dont deux millions de mark furent distribués comme dividendes.

En cherchant à éviter les dangers inhérents à l'emploi de la nitro-cellulose dans le procédé de Chardonnet, M. Bronnert avait porté, dès 1898, son attention sur l'acétate de cellulose. Il trouva un nouveau mode de préparation de ce produit, alors peu connu, et s'en assura la priorité par un dépôt notarié portant la date du 22 avril 1899, et dont nous avons une copie certifiée sous les yeux.

Se basant sur la réaction de Skraup, Freyss et Thiele pour l'éthérification des phénols au moyen de l'acide sulfurique comme catalyseur, M. Bronnert trouva, le premier, une méthode pratique pour la production industrielle des éthers acétiques de la cellulose. Les brevets Lederer D. R. P. 118.538 et 120.713 sont postérieurs et datent du 19 août 1899 et du 18 août 1900.

Le prix relativement élevé, des acétyle-cellulo-ses ne permit malheureusement pas de les employer pour filer une soie qui eût été plus résistante à l'eau que ne l'était la soie de cellulose pure. Mais depuis quelque temps ces corps, soumis à une étude plus complète, ont trouvé des applications intéressantes, grâce à leur propriété d'être *ininflammables et réfractaires à l'eau.* Ils constituent une matière première précieuse pour l'imperméabilisation des tissus, la fabrication des films de cinématographe et comme substitut du celluloïd.

M. Bronnert a réussi encore à préparer des corps analogues, d'un prix beaucoup moins élevé. Ce sont des formiates et des acéto-formiates de cellulose, pour la fabrication desquels on utilise avantageusement les déchets de la soie artificielle. Ces procédés font l'objet des brevets : D. R. P. 233.589, du 21 XII 1909, formyle-cellulose ; 254.093, du 24 XI 1910, id. (brevet additionnel) ; brevets français 424.621, du 5 I 1911, phospho-formiate ; 423.774, du 24 II 1911, formylle-cellulose (celluloïd).

Les « Vereinigte Glanzstoff-Fabriken » ont conclu avec le prince Henckel von Donnersmarck un traité qui vise l'exploitation des éthers de cellulose pour la fabrication des films ininflammables, des vernis hydrofuges pour aéroplanes, etc. L'entreprise a pris le nom de « Internationael Cellulose-Ester-Gesellschaft », et, elle fonctionne à Sydowsaue, près de Stettin, dans les établissements où se fabriquait autrefois la soie à la viscose.

Messieurs,

Cette notice vons donne un aperçu sommaire de ce qu'est aujourd'hui la fabrication de la soie artificielle, sous ses différents aspects. Cette industrie a pris un développement considérable, elle fabrique les produits les plus variés, et leur application s'étend de jour en jour, allant conquérir sans cesse des débouchés nouveaux. Au premier rang des fabriques de soie artificielle se trouvent toujours les « Vereinigte Glanzstoff-Fabriken » ; elles se sont distinguées par une suite ininterrompue de succès et représentent aujourd'hui une des gloires industrielles du commencemnt de ce siècle.

Les industriels éclairés, promoteurs des premières recherches à Mulhouse, et particulièrement M. Théodore Schlumberger, qui n'a cessé d'encourager ces travaux, ont bien mérité du pays. Quant à notre collègue Emile Bronnert, l'artisan de ces études de longue haleine, le créateur de nombreux procédés exploités dans notre région à l'usine de Niedermorschwiller, nous lui devons le tribut de toute notre admiration et de toute notre gratitude.

Nous vous proposons, en conséquence, de décerner à M. Emile Bronnert la plus haute distinction dont dispose la Société industrielle, la médaille d'honneur.

PROGRES REALISES DANS L'INDUSTRIE DE LA CELLULOSE ET DE SES DERIVES PENDANT LE PREMIER SEMESTRE 1914.

1° CELLULOSE

Fabrication de la cellulose pure

M. J. Daniel et F. J. Benoist (B. F. 645.471)) ont obtenu la ouate ou coton hydrophile à l'état de pureté, c'est-à-dire débarrassé des graisses et résines naturelles, oxydées ou non oxydées, des ciment organiques et des matières colorantes de la silice et silicates insolubles, tout en évitant la formation d'oxycelulose.

L'invention consiste essentiellement à faire agir sur les matières cellulosiques une lessive formée de soude caustique, de carbonate alcalin, de sulfite et de trichlorure d'éthylène.

Les matières cellulosiques sont lessivées sous pression de 1 à 4 kilog. dans un autoclave par une circulation de lessives renfermant :

2 % de soude caustique ;
1 % de carbonate de soude ;
1 % de sulfite de soude ;
1 0/00 de trichlorure d'éthylène.

Cette lessive dissout, outre la silice et les ciments organiques, les graisses naturelles et les résines et s'oppose à la formation de l'oxycellulose résultant de l'action de la soude caustique.

Après le lessivage durant entre 4 à 12 heures on rince à l'eau ordinaire pour dissoudre les savons formés, puis on blanchit à la manière ordinaire pour des hypochlorites alcalins ou de chlore.

On obtient finalement une cellulose blanche, pure, exempte de matières grasses et propres à tous usages pharmaceutiques, chimiques et poudreries, sans aucune détérioration de la cellulose et de sa texture fibreuse.

Hydrolyse des ligno-celluloses

MM. A. et E. Lederer (B. F. 464.608) pour extraire le furfurol et les dérivés méthylignes, opèrent ainsi : La ligno-cellulose à hydrolyser est placée dans le digesteur A de préférence sphérique ; on ferme l'appareil et on le met en rotation autour de son axe horizontal GH. Pendant cette rotation on injecte par le tuyau *c* perpendiculaire à l'axe la solution hydrolysante. Cela fait on chauffe en injectant par le même tuyau *c* de la vapeur, de manière à produire l'hydrolise. Ce chauffage se fait jusqu'à ce que la tension dans le vase clos A soit la tension requise pour une bonne hydrolise : cette tension se lit en M (manomètre). A partir du moment où la tension voulue est atteinte on met l'appareil en communication avec un réfrigérant F par le moyen du robinet r_1. Les vapeurs de l'appareil s'écoulent par un tuyau *d* dans ce réfrigérant F. On maintient la tension constante dans l'appareil par le jeu respectif des robinets r_1 et r_2 ; il se produit ainsi une distillation sous pression. Des essais répétés ont démontré qu'il fallait recueillir 150 à 200 litres de distillat pour 100 litres de ligno-cellulose calculée sèche traitée pour éloigner les corps furfuraniques dont le furfurol. Le distillat renferme des acides acétiques et formique libres, les combinaisons méthylées et le furfurol.

Pour séparer et recueillir ces divers produits on distille à nouveau en recueillant 30 % du distillat. Le résidu de la distillation contient la majeure partie des acides initialement contenus dans le produit à distiller. Les 30 % recueillis renferment tout le furfurol et les combinaisons méthylés. Par distillation successives on en sépare par décantation le furfurol, d'une part, et d'autre part un liquide renfermant encore du furfurol et des combinaisons méthylées. En traitant par la chaux ce dernier liquide puis en distillant à nouveau on résinifie le furfurol qu'il contient et on obtient comme

Fig. 1

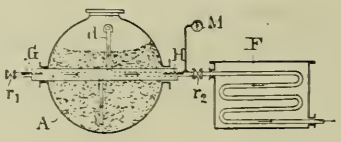
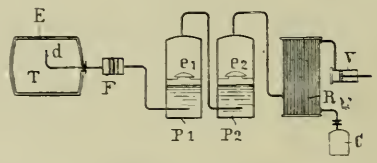


Fig. 2



Extraction du furfurol

dernier distillat un liquide constitué d'alcool méthylique et d'acétone.

Pour éliminer les acides volatils encore contenus dans la masse hydrolisée, ce qui constitue la seconde partie de l'invention, on a recours à un séchage à une température n'excédant pas 80° C. L'expérience à démontrée qu'en séchant une masse hydrolysée à cette température de 80° C jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que 5 % à 10% d'eau, on éloigne 80-90 % des acides organiques volatils y contenus ; non seulement à cette température et dans ces conditions il n'y a pas destruction de sucre, mais on en forme une quantité supplémentaire d'environ 10 % de la quantité initiale. Le procédé peut s'effectuer dans tout séchoir permettant un séchage à 80° C.

Un tambour rotatif séchant sous vide est particulièrement recommandable. Car on peut aisé-

ment fixer dans un lait de chaux les vapeurs résultant du séchage.

Le dispositif ci-joint, non limitatif quant à la mise en œuvre de l'invention, donne le résultat cherché. T est un tambour sécheur à chauffage indirect par la double enveloppe E ; la matière est introduite dans ce tambour. Les vapeurs dégagées s'écoulent par *a*, pasent dans le filtre à poussières F et sont absorbées par les vases P_1, P_2, renfermant de la chaux et munis d'émulseurs e_1 e_2 ; les vapeurs ayant barbotté dans la chaux sont condensés en R et collectées en C. V. est une pompe à vide faisant le vide dans le tambour T.

On peut aussi sécher au-dessus de 80° C jusqu'à 100-110° C sans détruire de sucre si l'on a soin d'ajouter dans la masse hydrolisée à sécher une solution de pyrolignite de chaux calculée de telle sorte qu'elle transforme en sel de calcium tout l'acide hydroliseur contenu dans la masse. En d'autres termes si l'acide hydroliseur est par exemple de l'acide sulfurique et que la solution soit composée d'acétate de chaux, son volume et sa concentration devront être telles que l'équation ci-dessous soit réalisée.

2° ETHERS DE LA CELLULOSE

Purification de la nitrocellulose

On sait que la stabilité de la nitrocellulose et de ses dérivés est très influencée par la présence d'impuretés et qu'on l'augmente beaucoup par les traitements ayant pour effet d'éliminer ou de détruire ces impuretés. Ces traitements consistent généralement dans les lavages successifs avec de l'eau ou des solutions acides ou alcalines. Les résultats qu'ils donnent ne sont pas toujours suffisants, et la raison en est qu'ils ne tiennent pas assez compte de la nature de la fibre végétale soumise à la nitration. Ils s'opèrent en effet sans que la fibre soit désagrégée, alors que cette désagrégation est nécessaire à une purification complète. En effet les couches extérieures de la fibre se comportent, vis-à-vis des couches intérieures, comme une membrane protectrice semi-perméable, c'est-à-dire perméable à certaines substances et imperméables à d'autres. Bien que les propriétés de cette membrane n'aient pas été complètement étudiées, on peut affirmer, par analogie avec les autres membranes végétales, qu'elle est imperméable aux substances minérales ou organiques de poids moléculaire élevé, et particulièrement à toutes substances colloïdales. Or, c'est en partie, peut-être même en totalité, à de telles substances qu'est attribuable l'instabilité de la nitrocellulose ; que ce soient des résines ou des gommes sulfonées, ou nitrées, dérivant de celles qui existent dans les fibres végétales, ou des éthers de la cellulose elle-même provenant d'actions secondaires (sulfocelluloses par exemple, ou nitrooxycellulose, ou leurs produits de dégradation) elles ne peuvent traverser, même sous une épaisseur très faible, une membrane cellulosique, ni par suite sortir d'une fibre végétale intacte. Les traitements ordinaires ne peuvent donc les faire disparaître. Ils peuvent tout au plus les détruire sur place ; mais, outre que la lente pénétration du réactif dans la fibre rend cette destruction difficile, elle a peu d'avantages, car les produits de décomposition, ayant à peu près les mêmes propriétés que les produits initiaux, restent à leur place et ont la même action défavorable.

Il apparaît donc comme nécessaire de désagréger d'abord la fibre à traiter, ce que l'on obtient en la faisant passer à l'état dissous, et de faire porter la purification sur la nitrocellulose dissoute. C'est seulement ainsi d'ailleurs qu'on pourra obtenir de grandes masses de nitrocellulose parfaitement homogène. S'il n'est pas possible, à cause de la nature particulière du réactif à employer, de maintenir toujours la nitrocellulose à l'état dissous et si on doit par suite la ramener à l'état solide, elle devra se présenter sous une forme très divisée, pulvérulente ou floconneuse, offrant aux réactifs une grande surface d'attaque et aux produits formés une grande surface de diffusion.

Les procédés suivants satisfont aux conditions théoriques énoncées et conduisent au but cherché. Ils sont applicables quelle que soit la forme sous laquelle se présente initialement la nitrocellulose, et quelle que soit son origine. En particulier, ils sont applicables à la régénération de produits manufacturés ayant subi des altérations, tels que les poudres vieilles ou avariées, ou les objets ou déchets de celluloïd colorés, ou ayant jauni à l'air et à la lumière. De tous ces produits ils permettent de retirer une nitrocellulose incolore, stable et à l'abri du jaunissement.

M. J. Duclerx (B. F. 461.785) propose les procédés suivants :

Un premier procédé consiste à soumettre les solutions de nitrocellulose à la dialyse. L'expérience montre que des membranes de viscose, de cellulose précipitée de la solution cuproammoniacale, ou de nitrocellulose dénitrée peuvent être rendues sous une épaisseur très faible (un centième de millimètre par exemple) imperméables à la nitrocellulose dissoute tous en laissant passer les impuretés à l'état de solution. Il est donc possible d'éliminer ces impuretés en faisant passer la solution de nitrocellulose dans un appareil dialyseur garni de membranes de cette nature, à condition d'exercer, pendant l'opération sur cette solution une pression osmotique propre: en effet, sans cela, la solution absorberait par endosmose le liquide dans lequel elle doit dialyser, et la purification ne se ferait pas. Il n'y a d'ailleurs aucun inconvénient à exercer une pression plus grande : la purification s'effectue alors principalement par filtration, les impuretés traversant avec le dissolvant la membrane qui retient la nitrocellulose.

Un deuxième procédé est celui de la dissolution suivie de précipitation, qui est fondé sur le principe suivant : la fibre étant désagrégée par dissolution, si on la précipite, les impuretés peuvent rester en dissolution si les conditions sont convenables, c'est-à-dire en particulier si le dissolvant et

le précipitant sont convenablement choisis. Le résultat, bien qu'il soit avantageux dans tous les cas par suite de la diversité des substances à éliminer, dépend essentiellement de ce choix ; il est évident, en effet, que la solubilité des impuretés entre le liquide et la nitrocellulose précipitée, sont parmi les éléments principaux du problème, de telle sorte que pour obtenir les meilleurs résultats la nature de ces liquides devra varier suivant la nature de l'impureté qu'on se proposera plus spécialement d'éliminer. On peut, par exemple, dissoudre dans l'acétone et précipiter par addition d'eau ; la nitrocellulose se précipite sous une forme pulvérulente qui en rend le lavage facile. Même faite à froid, cette opération augmente considérablement la stabilité de la nitrocellulose ; mais il est encore plus avantageux, après avoir effectué le mélange, de le soumettre à l'ébullition. Le lavage est plus complet, et on peut, en effectuant l'opération dans un appareil distillatoire, séparer du mélange l'acétone pour une autre opération.

Le traitement ainsi conduit suffit pour extraire de la nitrocellulose tous les produits à réaction acide, mais il est naturellement sans action sur les produits insolubles dans l'eau tels que les résines. Ceux-ci sont au contraire enlevés si on remplace comme précipitant l'eau par la benzine, en conduisant l'opération de la même manière ; mais la benzine, à son tour, est sans action sur les impuretés acides, de telle sorte que ces deux variantes du procédé général se complètent l'une par l'autre. Il est très avantageux de les combiner de la manière suivante : on ajoute à la solution acétonique de nitrocellulose une quantité de benzine insuffisante pour produire la précipitation (un volume égal par exemple), puis après avoir mélangé, on ajoute peu à peu de l'eau. Il se forme d'abord une émulsion épaisse, qui se sépare en deux couches, une couche liquide, renfermant l'eau et la plus grande partie de l'acétone, et une seconde couche pâteuse ayant la consistance d'une éponge très molle, contenant la benzine, la nitrocellulose et une petit partie de l'acétone. Si on abandonne cette éponge à elle-même, soit à froid, soit plutôt à une chaleur modérée (50° à 60° par exemple) elle expulse peu à peu la benzine qui monte à la surface. On en enlève la plus grande partie par décantation, en même temps que l'eau, puis on envoie la masse dans un filtre-presse, où elle se solidifie, et on achève de l'exprimer à la presse.

Comme précédemment, l'opération peut se faire entièrement à froid, ou préférablement à chaud, avec récupération simultanée de l'acétone.

Fabrication de cellulose acétylée

Le procédé de fabrication de ces nouveaux éthers consiste à traiter de la cellulose ou ses proches produits de transformation, tels que l'oxycellulose, l'hydrocellulose, etc., à l'aide d'agents d'acétylation en présence de sulfates acides d'amines aromatiques primaires, de préférence sous addition de dissolvants ou diluants appropriés.

Exemple. — Dans un mélange de 1.200 parties d'acide acétique glacial avec 1.000 parties d'anhydride acétique, on introduit 80 parties de bisulfate d'ortho-toluidine, qui, par un chauffage modéré à 30° environ, se dissout en majeure partie, après quoi on introduit dans la masse 200 parties de cellulose. La cellulose s'amollit graduellement et est complètement dissoute au bout de quelques heures. La solution ainsi obtenue a une très grande viscosité. On laisse alors la réaction se continuer, tout en agitant, avantageusement à une température au-dessous de 70°, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé, précipité par de l'eau, lavé et séché, soit entièrement soluble dans de l'acétone. On mélange ensuite la masse tout entière avec de l'eau pour en précipiter le nouvel éther, et on isole l'acétylcellulose comme à l'ordinaire. La durée de l'opération dépend de la température employée. Le procédé est terminé plus tôt à une température plus élevée qu'à une température plus basse.

Le produit ainsi obtenu est soluble dans l'acétone dans un mélange d'éther acétique et d'alcool (4 ; 1), dans un mélange de chloroforme et d'alcool, ainsi que dans une mélange de nitrobenzène et d'alcool.

Fabrication d'éthers alcooliques de la cellulose

Voici les indications principales du brevet pris par M. H. Dreyfus, sur ce sujet. (B. F. 462.274)

1° Le procédé de fabrication de dérivés éthérifiés de la cellulose et de ses produits proches, dont les groupements hydroxylés sont éthérifiés par des alcools, tel que l'alcool méthylique, éthylique, etc., consistant en ce : *a*) que la cellulose et ses proches sont imprégnées d'une façon convenable avec une solution diluée de soude ou de potasse en une telle quantité que pour une molécule de cellulose, deux à trois et jusqu'à quatre molécules de ces alcalis sont employées et diluées de telle façon qu'une répartition homogène est possible ; *b*) que l'eau est ensuite plus ou moins complètement enlevé par un vide, de préférence très élevé ; *c*) que l'éthérification est alors effectuée avec des moyens éthérifiants, tels que le sulfate de diméthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de méthyle, le sulfate d'éthyle, etc., tout en employant des quantités de 2 à 3 et 4 molécules du moyen éthérifiant par molécule de cellulose employée suivant les qualités de cellulose éthérifiées à produire, avec ou sans diluants convenables, tels que le benzol, etc., à des températures en dessous de 100 degrés de Celsius et de préférence pas supérieures à environ 50 jusqu'à 60 degrés de C. tout en isolant les produits obtenus d'après les méthodes généralement connues.

2° L'exécution ultérieure du procédé mentionné sous 1°, consistant en ce que les produits obtenus sous 1° sont soumis à un traitement ultérieur avec des acides plus ou moins dilués ou plus ou moins concentrés, tels que des acides minéraux ou organiques ou des sels acides ou leurs mélanges, ou en effectuant ce traitement dans un dissolvant

quelconque des celluloses éthérifiées et qu'on interrompt la réaction aux différentes étapes voulues.

3° APPLICATION

DES ÉTHERS DE LA CELLULOSE AUTRES QUE LES FILS

M. H. Dreyfus emploie les éthers mono et polyglycérique de l'acide benzoïque, avec l'acétate de cellulose pour obtenir des produits variés et diverses applications.

Suivant la qualité de l'acétate de cellulose ou éthers cellulosique employé on peut modifier par des additions déterminées d'alcool, etc., la fluidité de même que l'évaporation, ainsi qu'on peut augmenter ou diminuer la solubilité c'est-à-dire changer la solubilité.

De même on peut utiliser des solutions d'éthers cellulosiques avec des éthers glycériques essentiellement en employant en même temps des solvants à bas point d'ébullition pour des revêtements d'objets et surfaces de toute nature, pour des imprégnations, pour l'imperméabilisation ou pour provoquer une flexibilité quelconque de fils, d'étoffes, de papiers, pour la fabrication de cuir artificiel, de crin artificiel, etc. On peut aussi couler ces solutions à l'état chaud dans des moules ou tremper les moules dans des solutions, de même qu'on peut les étendre sur des surfaces quelconques avec ou sans reliefs quelconques.

De même on peut en imprégner des fils métalliques, des chaînes, des fils textiles, des cordes, tout en les faisant passer par de telles solutions d'une concentration déterminée, suivant l'épaisseur désirée de la couche. Aussi pour cela on peut employer des matières de remplissage, des matières produisant des effets variés, des couleurs, etc., tels que la mica, des poudres métalliques, etc.

La chemische werke v. H. Byk (b. f. 464.617) Pour remédier aux défauts des laques dites *Zapon* obtenues avec la nitrocellulose et l'acétate d'amyle on remplace ce dernier par les esters de l'acide lactique et des hydrocarbures.

Voici des formules :

5 parties de pyroxyle ;
36 parties de lactate d'éthyle ;
96 parties de xylène :
en outre :
5 parties de pyroxyle ;
36 parties de lactate d'éthyle et
114 parties de xylène.

Au lieu de lactate d'éthyle, on peut employer d'autres esters de l'acide lactique et, au lieu du xylène, on peut utiliser les autres hydrocarbures aromatiques, tels que par exemple le toluène et le benzène.

M. C. J.-B. Paisseau (b. f. 407.092/18507) emploie dans la préparation de l'essence d'orient (écailles de poissons) des vernis cellulosiques (collodion à l'acétate d'amyle). On prend avec une spatule le dépôt des parties brillantes des écailles de poissons et on l'introduit par petites quantités dans une dissolution concentrée de nitrocellulose ou celluloïd dans l'acétate d'amyle, solution dont la viscosité a été bien déterminée par l'expérience. Avec une nitrocellulose de composition variant entre C^{18} H^{20} $(AzO^2)^{10}$ O^{15} et C^{18} H^{18} (AzO^{12}) O^{15} en solution dans l'acétate d'amyle on obtient le mélange parfait des écailles avec une concentration supérieure à 10 %. L'eau se prépare de la partie brillante des écailles de poissons qui, seule, est agglutinée par malaxage au collodion, elle se trouve expulsée de la masse pâteuse par suite de sa densité supérieure.

Lorsque le collodion employé a une concentration inférieure à 7 1/2 % ou que sa viscosité n'est pas suffisante, l'adhérence de l'eau sur les écailles est trop grande pour que leur agglutination au collodion puisse se faire.

4° SOIES ARTIFICIELLES

Filage

Coagulation avec le lactate de soude

L'emploi de la soude pour les coagulations des solutions de la cellulose dans le cuivre ammoniacal a donné lieu à différents moyens de filage.

La rapidité de la coagulation est naturellement d'autant plus réduite que la teneur en alcali du bain de précipitation est plus faible. C'est là un inconvénient pour le filage des fils, car le fil ne peut être alors renvidé que beaucoup plus lentement.

Si l'on tente d'employer un alcali encore plus faible, il ne se produit pas de suite une coagulation complète, mais on a pu se servir d'une lessive de soude au-dessous de 5 % pour étirer la solution cellulosique en fils très fins, en utilisant des dispositifs transporteurs appropriés, une solution concentrée de cellulose cuivrique et des traitements ultérieurs des produits coagulés par une lessive plus concentrée ou un acide. C'est là le procédé dit « filage par étirage ».

L'addition à la soude, de sel solubles permet d'employer une lessive plus faible proportionnellement (b. f. 379.000) en particulier avec le lactate ou le glycolate de sodium (b. f. 454.811), en opérant à 50-70° C. on peut abaisser à 2,5 % la quantité de soude et obtenir des fils assez solides pour qu'on puisse les renvider à la même vitesse que des fils fabriqués en employant pour la précpipitation une lessive de soude concentrée, chose qui serait absolument impossible en employant seule une lessive de soude aussi faible où l'étirage, lors du renvidage, atteint son maximum.

Exemple : dans une solution concentrée de 100 cm³ de lactate de soude, on fait dissoudre 2,5 gr. de soude caustique. on chauffe à 50° et on presse la solution de cellulose cuivrique dans ce bain, à travers les tubes capilaires diamètre intérieur approprié (0,16 à 0,22 mm. par exemple) et de longueur convenable. Les fils sortant sont renvidés.

Pendant le lavage suivant à l'eau en vue de l'élimination de la lessive de soude, on remarque

que les fils ne prennent pas la coloration bleue turquoise, caractéristique due à de l'hydroxyde de cuivre se séparant sur les fils, comme dans le cas de l'emploi de la lessive seule ou avec la lessive avec du sel commun ; au contraire, ils deviennent bleu-vert clair comme si l'on avait employé une lessive de soude concentrée et du sucre comme dans le procédé du brevet français N° 385.083 daté du 22 avril 1907. Cet effet spécial du lactate de soude s'explique par ce fait qu'il peut, grâce au groupe hydroxyle-phénolique qu'il renferme, enlever à la cellulose cuivrique, tout comme le sucre, la glucose, la glycérine, une partie de son cuivre et l'amener dans l'eau de lavage, sous forme d'une solution solide homogène d'une transparence parfaite et d'un bleu limpide et clair.

Ce procédé a été breveté par la VEREINIGTE GLANSTOFFABRIKEN et M. E. BRONNERT.

Coagulation du xanthate de cellulose

M. F. PETIT (B. F. 461.900) propose les bains suivants :

1° Une solution saturée de sel marin additionné de 4 % d'acide chlorhydrique industriel ;

2° Une solution contenant 30 % de sulfate de magnésie et 10 % d'acide sulfurique ;

3° Une solution contenant 30 % de sulfate de soude additionnée de 11 % d'acide sulfurique ;

4° Une solution de chlorhydrate d'ammoniaque renfermant 25 % de chlorhydrate d'ammoniaque et 12 % d'acide chlorhydrique industriel:

5° Une solution de sulfate de soude contenant 30 % de sulfate de soude et 12 % d'acide chlorhydrique industriel ;

6° Une solution d'alun ordinaire contenant 15 % d'alun et 15 % d'acide chlorhydrique industriel ;

Avec l'emploi d'une solution saline additionnée d'un acide organique, il est préférable d'accélérer la décomposition du xanthogénate en cellulose par une solution d'acide minéral ou de sel acides dans un deuxième bain.

Comme exemples on a trouvé comme bains appropriés :

1° Solution saturée de sel marin additionnée de 10 % d'acide acétique ou formique ;

2° Solution à 25 % de sulfate d'ammoniaque

3° Solution à 25 % de sulfate de magnésie additionnée de 10 % d'acide acétique ;

Les fils de soie artificielle ainsi obtenus se distinquent par leur éclat, les élasticité, leur solidité et leur souplesse et, de plus, ce procédé permet en outre une très grande vitesse d'enrouement.

Fabrication de la viscose au moyen de cellulose de bois

M. A. BERNSTEIN (B. F. 462.147) expose le procédé suivi actuellement : La cellulose arrive d'abord dans une solution sodique à 18 % de NaOH, dans laquelle on la laisse pendant deux ou trois heures ; après enlèvement de la lessive sodique, on exprime la cellulose alcaline jusqu'à ce que le poids de la masse soit 3 à 4 fois aussi considérable que celui de la cellulose primitive. Après que la cellulose alcaline a été abanbonnée pendant quelque temps à elle-même dans des récipients fermés, on a traité au moyen de sulfure de carbone, de sorte qu'il se forme du xanthate. Celui-ci peut être dissous facilement dans une lessive sodique diluée forme alors une solution de la viscose brute. Il se forme comme sous produits nuisibles des vulfocarbonates.

On a cherché a obtenir une solution de viscose épurée, exempte de sous-produits, par exemple en éliminant le xanthate de la solution de viscose brute à l'aide de solutions salines concentrées ou à l'aide d'alcool, et en dissolvant à nouveau le xanthate éliminé. Toutefois, les résultats n'ont pas été satistaisants, malgré les frais nécessités par la mise se en œuvre de ces procédés.

L'inventeur a constaté qu'on obtient une solution de viscose suffisamment pure en lessivant le produit obtenu par l'action du sulfure de carbone sur de la cellulose alcaline, soit au moyen d'eau pue, soit au moyen d'eau légèrement acidulée, à condition que la cellulose de bois ait servi de matière première pour la préparation du produit. Dans ce cas particulier, le lessivage peut être opéré d'une manière satisfaisante au moyen d'eau.

On procède de la manière suivante:

Le cellulose alcaline préparée de la manière ci-dessus décrite est introduite à l'état finement divisé dans un récipient rotatif pouvant être agencé d'une manière semblable à celle d'une baratte. On ajoute une quantité correspondante de sulfure de carbone, et après que le xanthate a été formé, on verse le produit dans un réservoir vertical muni d'un agitateur et possédant un fond conique ; ce dernier contient un tamis et un robinet de vidange. On remplit le réservoir d'eau froide et on met l'agitateur en marche. Au bout de quelques minutes, on ouvre le robinet de vidange et il s'écoule un liquide rougeâtre. On peut ajouter à l'eau froide une faible quantité d'un acide organique, c'est-à-dire employer, par exemple, une solution d'acide acétique à 12 %.

Ce procédé présente l'avantage d'éliminer non seulement une grande partie des sous-produits nuisibles, mais aussi d'une manière complète le sulfure de carbone encore libre qui est condensé par l'eau froide et qui s'écoule avec ce dernier. De cette façon, on empêche la formation subséquente des sous-produits nuisibles dans la solution de viscose épurée.

Le xanthate lessivé arrive dans un vase de dissolution dans lequel la solution de viscose finale est formée par l'addition d'une lessive sodique faible.

Il a déjà été indiqué que le lessivage du xanthate ne peut être effectué efficacement au moyen d'eau froide que lorsqu'on se sert de cellulose de bois comme matière première pour le produit.

Dans ce cas, le traitement au moyen d'eau ne provoque pas de gonflement de la masse.

***

On fait en général une distinction entre les bains de précipitation acides et les bains alcalins, ces derniers méritant sans aucun doute la préférence, parce que l'alcali n'attaque pas du tout l'objet en cellulose ou, tout au moins, l'attaque dans une mesure beaucoup plus faible que l'acide, d'autant plus que ce dernier est employé extrêmement concentré. En fait, les progrès accomplis dans la fabrication de la soie au cuivre montrent aussi qu'une révolution complète s'est opérée en faveur des bains de précipitation alcalins.

Il en est autrement dans la fabrication de la soie de viscose. Dans cette industrie, on utilise en pratique exclusivement des bains de précipitation acides, et ce fait peut aussi s'expliquer si l'on songe que la viscose contient un composé cellulosique soluble dans l'alcali, et par conséquent, ne peut pas être amenée par des alcalis à un état insoluble.

M. F. Steimmig (B. F. 458.979) rappelle que depuis longtemps déjà, on ait que l'on peut coaguler la viscose à l'aide de solutions concentrées de sel neutre (voir le brevet allemand n° 70.999 du 13 janvier 1893) ; toutefois, cet effet de coagulation ne peut pas être utilisé pratiquement, pour produire des objets en cellulose de façon continue, attendu que la teneur en liquide en alcali augmente rapidement et empêche bientôt la coagulation.

L'auteur ajoute aux sels neutres 10 % de sulfate d'ammonium, ce qui différencie le procédé de celui du D. R. P. 108.511, qui indique 30 à 40 % de sulfate d'ammonium.

M. B. Borzykowski (B. F. 459.125), propose d'ajouter des bases nitroso organiques, comme par exemple la p-nitrosodiméthylaniline ou la p-nitrosodiéthylaniline, etc., ou de leurs sels aux agents de précipitation usuels pour la viscose, comme par exemple les chlorures alcalins, les sulfates alcalins, etc., en solution neutre ou acide, les produits à fabriquer acquièrent des propriétés techniques extrêmement précieuses.

Pour le filage de la viscose, les fils peuvent être enroulés, directement au sortir du bain de précipitation en circulation indiqué ci-dessus, sur des bobines ou des dévidoirs qui tournent dans un bain faiblement alcalin, par exemple un bain au sulfure de sodium ; la désulfuration se produit alors et, en même temps, les bases citées ci-dessus sont séparées de la solution, réduites à la surface des fils en bases amido, par exemple en p-amidodiméthylaniline ou en p-amidodiéthylaniline ; etc., et forment comme telles une couche protectrice permanente. Elles empêchent, en outre, les fils capillaires de coller ensemble et on obtient ainsi des textiles d'un fin toucher soyeux. Par le traitement complémentaire avec des acides dilués, il se forme de l'hydrate de cellulose et, en même temps, les bases amido entrent en solution comme sels. Ces derniers peuvent être récupérés comme sous-produits précieux après enrichissement des bains acides.

Les produits, obtenus au moyen de la viscose d'après ce procédé, se distinguent non seulement par leur brillant remarquable et leur fin toucher, mais encore par une couleur très claire et par une solidité et une élasticité extraordinaires, qualités qui permettent, par exemple, d'utiliser une soie de ce genre pour toutes les applications textiles, plus spécialement pour le tissage, car on peut l'employer non seulement comme trame, mais encore comme chaîne, et elle répond à tous les desiderata, grâce à sa grande solidité et souplesse. Au contact de l'air et en magasin, le produit fini ne perd en rien ses propriétés et son aspect, et on peut le teindre d'une manière uniforme.

La composition des bains de précipitation peut évidemment subir des variations ; l'exemple suivant fera clairement comprendre le procédé.

Le bain de précipitation renferme, dissous dans 100 parties d'eau, 15 parties de chlorure de sodium, 10 parties de sulfate d'ammonium et 0,5 partie de p-nitrosodiméthylaniline, cette dernière dissoute au préalable avec de l'acide sulfurique. Le fil de viscose, qui se coagule complètement dans ce bain, arrive sur une bobine qui tourne à la vitesse voulue dans une solution chauffée à une température de 60 à 70° C., de 10 parties de sulfate d'ammonium et 0,5 partie de sulfure de sodium dans 100 litres d'eau.

Filière à trous multiples pour soie artificielle

Cette filière est due à M. J. L. Laroche (B. F. 459.849).

Sur le dessin, *a* représente, grossie de beaucoup, l'épaisseur de la masse dans laquelle les trous sont percés par les moyens et outils employés habituellement dans le perçage des diamants ou autres matières dures servant à l'étirage des fils métalliques.

Dans la première phase fig. 1, on obtient à l'aide d'un tapement par exemple, un trou tel que *b* ou *c* régulièrement évasé.

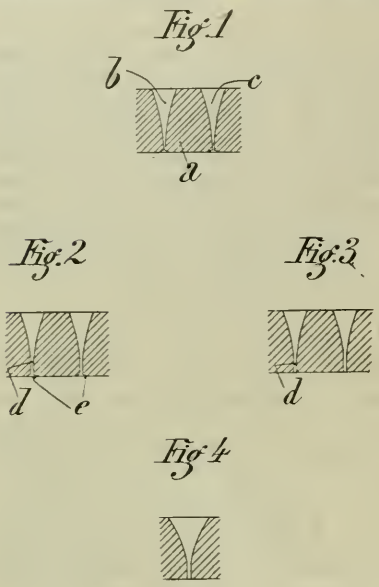
Dans la seconde phase fig. 2, on obtient à l'aide d'un alésoir convenable une portion *d* parfaitement cylindrique.

Après ce travail, il arrive que le bord de cette partie cylindrique n'est pas absolument net, car il se forme lors du perçage, quelques petits éclats tels que *e*. Or, ce bord doit être très net pour que le filetage soit parfait.

Dans la troisième phase fig. 3 on polit par les moyens habituels, la face sur laquelle débouche la portion cylindrique des trous et l'on fait disparaître ainsi toute irrégularité.

Ce procédé de fabrication donne des filières qui, pour un même numéro, sont toutes munies de trous exactement de même section très régulière dans la partie cylindrique réglant le diamètre du

fil. Cette régularité qui n'avait jamais été obtenue complètement dans les filières connues, permet de filer des fils d'une grosseur absolument régulière



Filière à trous multiples pour soie artificielle

sur toute leur longueur et dont la section est parfaitement ronde.

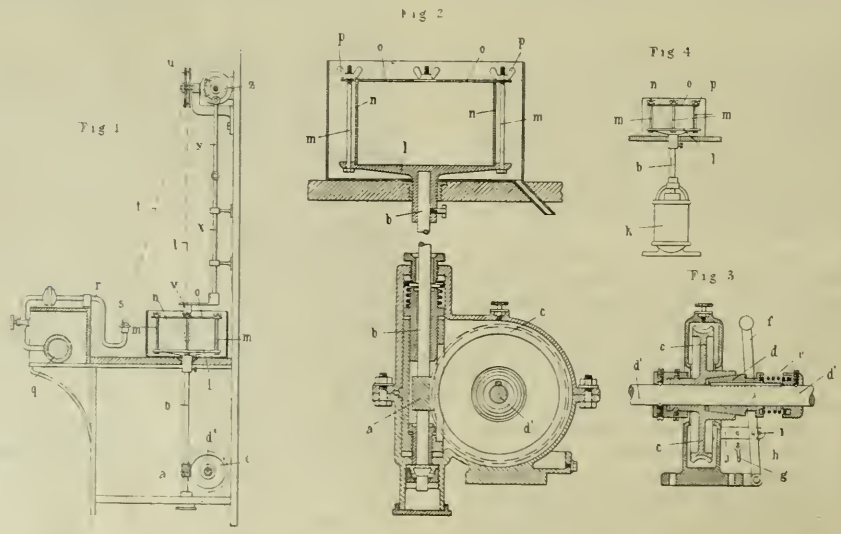
Métier à filer et retordre pour soie artificielle

L'originalité de ce métier dû à M. P. Vilan et a La Soie artificielle du Nord (B. F. 465.322), est de supprimer les inconvénients si nombreux qui résultent de l'emploi de machines, même les mieux étudiées et connues jusqu'à ce jour, c'est-à-dire l'obligation absolue d'arrêter en même temps toutes les broches, composant un métier, au moment du changement des turbines bobineuses, d'où perte de temps pour un nombreux personnel, perte de cellulose, par toutes les filières relevées du bain pendant l'arrêt du métier qui dure environ 30 minutes et se renouvelle toutes les trois heures.

Le nouveau dispositif permettant, à la vitesse de 3 à 10.000 tours à la minute l'arrêt et la remise en marche individuelle des broches entraînant les turbines ou plateaux bobineurs, de supprimer.

L'entraînement des broches est obtenu au moyen d'un pignon à denture hélicoïdal *a* fixé à demeure sur la broche *b* et commandé par un autre pignon *c* ; un système d'embrayage conique *d* disposé sur l'arbre *d'* est poussé par un ressort *e*.

L'embrayage *d* peut être débrayé au moyen d'un levier *f* comprimant le ressort et qui est maintenu dans cette position d'arrêt par une cheville *g* qu'on engage dans les trous *h* et *i* du levier et de la pièce fixe *j*. Le même résultat peut être obtenu par un dispositif à friction, fixé sur la transmission génénérale (fig. 2), qui permet de mettre en marche ou d'arrêter individuellement et à volonté chaque broche. De cette façon, un ouvrier peut faire seul l'enlèvement des plateaux bobineurs sans arrêter les autres broches, ni nuire à la production du métier à filer.



Métier à filer et retordre la soie artificielle

Fig. 1. Vue de coté. — Fig. 2. Coupe verticale. — Fig. 3. Coupe transversale. — Fig. 4. Variante

Le même résultat peut être obtenu par le dispositif (fig. 4) où chaque broche *b* ou plateau bobineur est entraîné et constitué par un moteur électrique *k* constituant la broche elle-même, soit encore la broche commandée par deux engrenages à débrayage.

De plus, la turbine en ébonite, si coûteuse est remplacée par un plateau *l* en aluminium ou toute autre matière, fixé à demeure sur la tête de la broche *b*, ce plateau recevant quatre tiges filetées *m*.

Entre ces tiges *m* et maintenu par elles, vient se placer un cylindre creux sans fond *n* et à couvercle débordant *o* lequel est percé des trous nécessaires pour le passage des tiges filetées *m* le fixant au plateau bobineur *l*. Le tout est maintenu en place au moyen de papillons *p* vissés sur les tiges des plateaux. Cet appareil supprime les turbines et les déchets considérables provenant de l'écroulement des gâteaux lors de leur extraction des turbines, car il suffit de dévisser les papillons *p*, d'enlever le cylindre *n* rempli de fil et de le remplacer par un vide, d'où rapidité de temps et simplification du travail.

Ces cylindres étant peu coûteux, on peut en avoir un jeu suffisant pour que le fil y reste jusqu'au moment de sa mise en écheveaux et après avoir passé au lavage, car le fil est toujours maintenu en bon état contre les parois et le couvercle *o* du cylindre qui en devient le fond pendant ces opérations.

Un autre perfectionnement consiste à amener la cellulose à la conduite générale *q*, au moyen d'une pression d'air en supprimant ainsi tous les ennuis et les fuites produits par l'emploi des pompes contenant la cellulose.

Sur la conduite *q* sont branchés, comme d'ordinaire, les conduits *r* amenant la cellulose aux becs ou filières *s*, d'où le fil *t* passe sur une poulie *u* avant de s'engager dans le tube distributeur *v*, engagé dans le milieu de la turbine.

Le tube distributeur est animé, comme dans toutes les machines, d'un mouvement de va-à-vient produit par une tige coulissante *x* reliée par une bielle *y*, à un plateau-manivelle *z*.

Renforcement et imperméabilisation des soies artificielles

Les soies artificielles sont très avides d'eau et on a déjà cherché à affaiblir cette propriété par différents moyens, notamment par l'emploi de l'acide formique sous différentes formes. Cependant les moyens préconisés jusqu'à présent ne paraissent pas être applicables industriellement et ont en général le défaut de n'agir sur les corps cellulosiques que superficiellement ; l'âme de ceux-ci reste sensible à l'action de l'eau et il en résulte non seulement un défaut de résistance à l'état mouillé, mais aussi de graves inconvénients.

M. A. Chesnais (B. F. 463.693) emploie, dans le même but, l'acide hypophosphoreux, en solution à 5-20 % et à une température de 20-50° C., ou de tous autres produits phosphoreux convenables pour déshydrater la molécule de cellulose.

Cet acide peut être employé de différentes manières, soit en addition au xanthate alcalin, soit en addition au bain coagulant ou au bain de fixation, soit par action directe sur les produits cellulosiques déjà fixés :

1° Au sortir de la baratte de sulfuration, on prend la masse de xanthate, on la divise au moyen de séparateurs quelconques, puis on la soumet à l'action de l'acide hypo-phosphoreux dont la concentration et la température peuvent varier suivant la quantité de lessive alcaline accompagnant le xanthate.

2° L'acide hypo-phosphoreux peut être employé soit comme bain de coagulation, soit comme bain de fixation, soit à la fois pour coaguler et fixer en remplaçant l'ammoniaque dans le procédé Crossstearn, soit pour coaguler seulement ou fixer seulement en remplacement du bisulfite de soude dans le procédé Paul Girard. Dans ce dernier cas, on peut l'ajouter ou le substituer à l'un ou à l'autre des bains renfermant d'autres acides ou sels appropriés.

3° On peut aussi traiter par une solution d'acide-hypo-phosphoreux des produits déjà fixés, tels que des fils en gâteaux, en bobines ou en flottes, et cela à l'air libre ou même dans le vide afin de rendre le traitement plus rapide.

De toutes façons, l'acide hypo-phosphoreux a pour effet de transformer la molécule de xanthate de cellulose en une molécule ayant des propriétés particulières d'insolubilité et par suite de donner naissance à un produit nouveau.

M. E. Friedel (B. F. 463.160) rend plus souples et plus solides, des articles en soie artificielle, tels que des bas par exemple.

Jusqu'ici, les bas en soie artificielle étaient raides et cassants ; ils étaient dans ces conditions d'une vente difficile. Il fallait donc songer à pouvoir soumettre l'article à un traitement qui lui donnerait la souplesse nécessaire ; ce résultat est atteint par le procédé ci-dessous décrit.

Après avoir tiré le bas sur une forme, on le plonge dans de l'eau, et on l'introduit ensuite dans un four suffisamment chauffé pour que l'eau s'évapore rapidement. Lorsqu'on retire ensuite le bas de la forme, il est souple, et il présente un aspect moiré, puisque la tension, en le tenant à la main par le bord, n'est pas uniforme. A la place du bain d'eau, on pourrait aussi employer un bain de vapeur pas trop chaude.

M. P. Lagrange (B. F. 463.613) rend imperméable la viscose en feuilles en l'induisant, de chaque côté, d'une couche mince d'une solution de nitro ou d'acétate de cellulose.

5° PRODUITS DIVERS OBTENUS AVEC LA CELLULOSE ET SES DERIVES

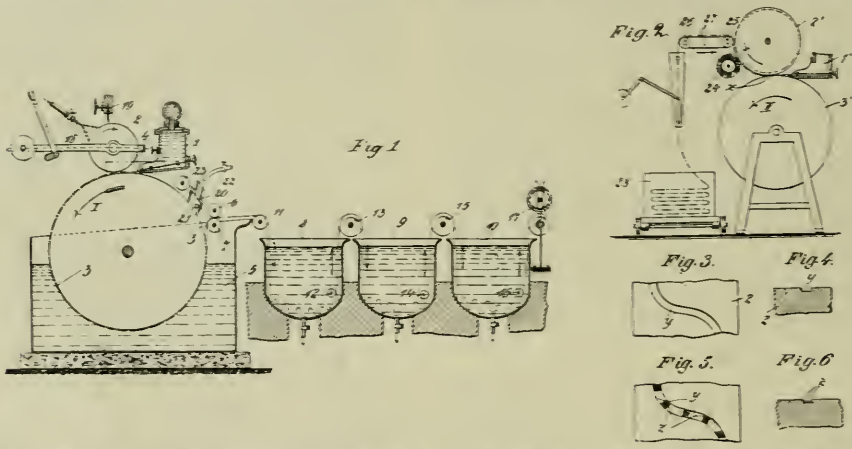
M. B. Borzykowski a breveté un procédé (B. F. 463.400) caractérisé en ce que la masse qui est

refoulée hors de l'orifice d'un appareil à coucher, est appliqué en une couche mince, dont l'épaisseur est en rapport avec l'épaisseur désirée de l'étoffe à obtenir, sur une surface lisse, pour venir ensuite heurter un cylindre compresseur gravé qui est adapté en arrière de l'appareil coucheur et qui moule la masse, en l'exprimant, en une formation correspondant aux gravures dont les traits en creux et les dessins doivent avoir des largeurs et profondeurs qui tiennent compte du fait que le produit perd, par ses traitements chimiques ultérieurs, et par le séchage, un certain pourcentage de sa longueur et sa largeur, ainsi que de son épaisseur.

Dans la forme d'exécution suivant la fig. 1, la dissolution de cellulose ou la masse visqueuse cellulosique, qui a été étendue par l'intermédiaire d'un appareil coucheur 1 en une couche mince dont l'épaisseur correspond à la profondeur des gravures d'un cylindre compresseur, sur la surface d'un cylindre 3 qui tourne au-dessous, dans le sens de la flèche 1, parvient au cylindre compresseur 2 sur lequel sont gravés des dessins de broderie sur tulle ou sur tissus, etc. La masse vient se heurter à ce cylindre qui la comprime, en y moulant d'une manière continue les lignes en creux de sa gravure, en un produit correspondant, et sur lequel la masse est en même temps solidifiée partiellement. Le refoulement de la masse, par côté, est évité par ce moyen que le tambour est muni de deux ailes latérales 4 qui relient l'appareil coucheur 1 au cylindre compresseur 2. Le produit une fois suffisamment essoré et solidifié est alors entraîné, dans la forme d'un ruban, par la périphérie du cylindre 3, vient plonger dans le bain à durcir contenu dans un récipient 5, à l'intérieur duquel se trouve installé le cylindre 3, et est finalement entraîné par l'intermédiaire de cylindres 6, 7. Le ruban est ensuite passé au moyen des cylindres 11, 12, 13, 14, 15 et 16 dans plusieurs bains de lavage contenus dans des récipients 8, 9 et 10, où son traitement est complété sans interruption (par une précipitation complémentaire, une addition d'acide, un lavage, etc.), pour être finalement enroulé sur une bobine 17.

Comme les tissus d'imitation ne se détachent pas facilement des traits gravés en creux du cylindre compresseur 2, surtout lorsqu'il s'agit d'imitations de broderies d'une certaine épaisseur, il faut bien entendu remédier à cet inconvénient. Suivant l'invention on y parvient en injectant, à l'aide d'un tuyau 18, dans les gravures du cylindre compresseur 2 un liquide approprié précipitant ou durcissant la masse, tandis que l'excédent de la pâte qui adhère à la surface du cylindre, est soigneusement enlevé au moyen d'un couteau 19. La surface du cylindre 3 doit également être absolument propre avant de parvenir à nouveau à l'appareil de couchage 1 pour y recevoir une nouvelle application de cellulose. Ce résultat est obtenu au moyen d'une caisse 20 qui est ajustée sur la surface du cylindre et qui est pourvue d'un écoulement par côté 21.

Dans l'installation pour l'exécution du procédé suivant l'invention, qui est représentée à la fig. 2, l'appareil coucheur est désigné par 1', et le cylindre servant de table et tournant dans le sens de la flèche II, par 3'. Cette table peut aussi être constituée, comme d'ailleurs à l'exemple d'exécution déjà décrit, par un plateau ou par une courroie sans fin.



Appareil pour l'obtention d'articles textiles avec la cellulose Fig. 1. Coupe longitudinale schmatique. — Fig. 2. Coupe d'un deuxième exemple. — Fig. 3 à 5. Détails

M. L. Lilienfeld (B. F. 459.972) emploie, à la préparation de corps divers, les éthers alcooliques de la cellulose qui, d'après lui, auraient les propriétés suivantes :

1° Leur stabilité et leur indifférence extraordinaires. Ils supportent le chauffage à des tempéra-

tures élevées, en présence ou en l'absence d'eau, et ils se montrent aussi très résistants aux alcalis chauds. Leur stabilité est supérieure à celle de tous les esters de cellulose simples et mixtes ainsi qu'à celle de tous les produits de transformation et dérivés de la cellulose connus jusqu'à présent.

2° La grande souplesse et la résistance aux influences chimiques et physiques, et la solidité et dureté remarquables des pellicules, plaques, fils, matières plastiques et produits en général fabriqués au moyen de leurs solutions ou de leurs gélatines.

3° Leur faculté de se dissoudre facilement et complètement dans un nombre presque illimité de dissolvants.

4° Leur incombustibilité.

5° Leur faible poids spécifique.

6° Leur rendement.

M. L. Meunier (B. F. 466.196) parépare un vernis soluble à l'eau, de la façon suivante :

Introduire dans une cuve munie d'un agitateur et d'un réchauffeur :

25 kilogr. de sulforicinate de soude neutre.

Porter à 60 degrés et verser petit à petit, en agitant constamment, 4 litres de terpène, de l'essence de térébenthine par exemple.

Le terpène se dissout dans le sulforicinate et l'on obtient un liquide épais, transparent, donnant avec l'eau une solution opalescente, constituée par une émulsion extrêmement fine de terpène dans l'eau.

Le mélange de sulforicinate de soude et de terpène est additionné de 25 fois son poids d'extrait de cellulose sulfitique commercial à 30° Beaumé environ. On obtient, après agitation, un liquide ininflammable, d'aspect brillant, fluide, s'appliquant parfaitement au pinceau, sous forme d'une couche unie, d'épaisseur bien égale, séchant en quelques minutes, en déterminant la production d'une surface remarquablement brillante, présentant tout a fait l'aspect des plus beaux vernis préparés à partir de gommes résines chères et de dissolvants volatils également chers. Ce vernis s'applique sur le bois, le cuir, le papier, les métaux, etc.

Le procédé de MM. Crumière et Cie (B. F. 464.344) est basé sur la propriété que possèdent certaines résines naturelles ou artificielles dissoutes dans un véhicule approprié de fixer d'une façon très solide les bronzes artificiels en poudre ou les métaux divers, seuls ou alliés, en poudre sur les produits cellulosiques : coton, lin, chanvre, jute, ramie, celulose.

La solution de résine peut être additionnée ou non d'un assouplissant suivant que l'on désire, ou non, des produits métallisés finis souples ou raides.

Exemple I. — La résine artificielle dite « Balkelite » (que l'on obtient par la réaction de l'aldéhyde formique sur le phénol lors de la préparation de l'aldéhyde salicylique) est dissoute dans l'essence de térébenthine à raison de 10 gr. de Balkelite pour 100 gr. d'essence et la solution ainsi obtenue est additionnée à 20 gr. de bronze en poudre, ou de métaux divers, seuls ou alliés, en poudre. Par un moyen approprié, par exemple en y trempant des flottes de fils cellulosiques ou des lames cellulosiques, plates ou ondulées, on recouvre ces fils ou ces lames de l'apprêt métallique, en essorant, puis séchant ces fils ou ces lames libres ou avec tension suivant que l'on a affaire à des lames ondulées ou plates ; on obtient des produits brillants à éclat métallique qui possèdent en outre la propriété d'être imperméables à l'eau.

Exemple II. — Dans une solution à 10 % de résine artificielle dite « Patent Gummi » dans l'essence de térébenthine ou ses substituts additionnée de 2 % de dicrésyline jouant le rôle d'assouplissant on ajoute 20 % d'un bronze en poudre ou de métaux divers seuls ou alliés en poudre.

Dans la solution ainsi obtenue on trempe des lames ondulées de cellulose qu'on essore pour enlever l'excédent de liquide et qu'on sèche librement.

Après séchage, on obtient des lames ondulées souples tout à fait analogues à des lames de métal tortillées. Ces lames sont également imperméables.

Des fils de cellulose peuvent également être métallisés de la même façon.

Exemple III. — Avec une solution à 10 % de la gomme naturelle dite « Mastic » dans la benzine ou le toluène additionnée de 20 % de bronze en poudre ou de métaux divers seuls ou alliés en poudre, on enduit des lames de cellulose en flottes ou autres produits cellulosiques. Après essorage ou secouage et séchage, on obtient une métallisation brillante et adhérente des fils ou lames traités.

On peut fabriquer par ce procédé des fils ou des lames plates ou des lames ondulées (perlinettes) avec un revêtement métallique extrêmement léger, mais parfaitement adhérent, qui n'altère pas la souplesse de la matière cellulosique, en tous métaux, tels que or rouge, or vert, argent, etc.

NOUVELLES COULEURS

Brun foncé auronal R con.

(*Chem. fab. v. Weilerter Meer*)

(*Ech. n°* 152)

Ce colorant s'emploie pour la teinture du coton sous toutes ses formes, il s'applique comme le *brun noir auronal D G* et *D 2G*.

Un traitement aux sels métalliques n'est pas nécessaire, le bichromate rend la nuance un peu plus jaunâtre, les sels de cuivre la ternissent et la rendent un peu plus bleuâtre.

La solidité à la lumière est bonne, la résistance aux alcalis, au repassage et au lavage est satisfaisante ; la solidité aux acides est modérée.

Rouge anthracène au chrome B
(*L. Cassella & C°*)
(*Ech. n°* 150)

La nuance de ce nouveau colorant au chrome est plus bleue et plus vive que l'ancienne marque *A*.

Il unit très bien et offre une très bonne solidité à la lumière, au lavage, au foulon, aux alcalis, au potting, au décatissage, au carbonisage et au soufrage.

Les fils et effets en coton ou soie ne sont pas teints. La teinture s'effectue soit sur mordant de chrome, soit en chromatant après teinture.

Dans ce dernier cas, on garnit le bain avec 10 % de sulfate de soude cristallisé et 2 à 3 % d'acide acétique 6° Bé ou 1 partie d'acide formique 85 % pour 5 parties d'acide acétique 6° Bé et la quantité nécessaire de colorant. On entre, vers 45-50° C, la laine dégraissée, et porte, en 20-30 minutes au bouillon que l'on maintient ½ heure et on épuise le bain en ajoutant, peu à peu, 1-3 % d'acide sulfurique ou d'acide formique 85 %, suivant l'intensité de la nuance. Puis on laisse refroidir le bain et on traite, pendant ½-¾ heure, à l'ébullition, par le bichromate de potasse la moitié à 2/3 de la quantité de colorant employée).

Pour teindre sur mordant de chrome, suivant l'intensité de la teinte à obtenir, on mordance la laine, pendant 1-1 heure ½, au bouillon, avec :

1 ½-4% de bichromate de potasse
1 -3% de tartre,

on rince, si possible, et on teint, en bain nouveau, avec addition de :

1 -3% d'acide acétique 6° Bé que l'on peut remplacer par 1 partie d'acide formique 85 % pour 5 parties d'acide acétique 6° Bé ou
5% d'acétate d'ammoniaque (pour nuances claires).

On entre la laine, vers 40-50° C., porte, en ½ heure, au bouillon, qu'on maintient pendant 1-1 heure ½. Après avoir fait bouillir pendant ½-¾ heure, on ajoute, s'il y a lieu, pour épuiser le bain, 1-4 % d'acide acétique 6° Bé. ou ½-1 % d'acide formique 85 %.

Pour les nuances foncées, il convient, pour obtenir des teintes plus solides au foulon et aux alcalis, de les traiter, dans le bain épuisé, avec :

½-¾% de bichromate de potasse

pendant 15-25 minutes au bouillon faible.

Vert d'anthracène direct
(*L. Cassella & C°*)
(*Ech. n°* 151)

Les nuances obtenues sont très solides au lavage ; après chromatage, elles sont un peu plus jaunâtres mais elles deviennent plus solides aux alcalis, au foulon et au lavage. Toutefois il ne faut pas exagérer le foulon.

La teinture s'effectue en présence de
10 % sulfate de soude et
1 à 3 % acétique à 6° B.

on commence à 40° C, chauffe lentement jusqu'au bouillon que l'on maintient ¾ d'heure à 1 heure. Si besoin on ajoute 2 à 3 % d'acétique pour épuiser le bain. On peut soit chromater dans le bain, ou après teinture, ou teindre sur laine chromée.

Vert renol 2GA
(*Chem. fab. v. Weiler ter Meer*)
(*Ech. n°* 153)

La nuance de ce colorant est sensiblement plus jaune que l'ancienne marque *B* ; la solidité aux alcalis est meilleure, on peut donc teindre en présence de carbonate de sodium. La solidité aux acides et à la lumière est aussi meilleure.

La solidité au lavage est un peu améliorée par un traitement au fluorure de chrome.

Avec les tissus mi-laine et mi-soie, les deux fibres se teignent également.

Sur laine, la solidité aux divers agents est meilleure que sur coton.

SOCIETE INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-Verbaux des Séances du Comité de Chimie

Séance du 3 juin 1914

La séance est ouverte à 5 h. 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; Em. Nœlting ; P. Jeanmaire ; H. Schmidt ; Em. Lang ; M. Battegay ; Ch. Holzach ; Ch. Weiss ; L. Bloch ; Alph. Wehrlin ; Ferd. Oswald ; total 11 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après rectification de quelques erreurs typographiques.

1. *Fixation des couleurs au tannin, sans passage en émétique.* Travail portant la devise : Labor omnia vincit ». Concours au prix N° 19. Rapport de M. M. Battegay. — Le rapporteur propose de récompenser l'auteur de ce travail. Le comité décide de lui décerner une médaille de bronze.

2. *Noir azoïque, produit directement sur β-naphtolate de soude.* Pli cacheté Léon Bloch et Ch. Schwartz, N°s 766, du 12 mars 1894, et 781, du 6 juillet 1894. Rapport de M. Alph. Brandt. — Vous avez bien voulu me charger de l'examen des plis N°s 766 et 781 de MM. Léon Bloch et Ch. Schwartz, concernant un noir sur β-naphtol, ne demandant pas de vaporisage, ni de passage en chromate, comme le noir réduit.

Ce noir parfait est obtenu par un mélange de diazo de dianisidine et de benzidine. J'ai répété les opé-

rations d'après l'indication des auteurs et ne puis que confirmer leurs résultats. C'est la nuance qui manquait dans la série des couleurs diazo, existant alors.

N'ayant pas trouvé d'antériorité à ce procédé, je vous propose, Messieurs, l'impression des plis cachetés de MM. BLOCH et SCHWARTZ dans notre Bulletin, suivi de mon rapport. — Adopté.

3. *Enlevage vert albumine (laque au tannin) sur gros bleu cuvé. Procédé au bichromate à passer en acides oxaliques et sulfurique.* Pli cacheté Nicolas MYLNIKOFF, N° 1342, du 22 septembre 1902. Rapport de M. Henri BLUM. — Le rapporteur conclut au dépôt de ce pli aux archives. — Adopté.

4. *Couleurs de garance, leur application directe par vaporisage. — Question de priorité industrielle*, par M. SCHEURER. — L'auteur établit que cette priorité revient à la maison SCHEURER-ROTT, à Thann, qui, dès l'année 1865, imprimait industriellement et d'une façon courante, toutes les couleurs de garance destinées à être fixées par vaporisage.

Le comité vote l'impression de ce travail au Bulletin.

5. *Noir d'aniline sur laine.* Plis cachetés N°s 1436, du 30 décembre 1903, et 1454, du 10 mars 1904, par M. Maurice Prud'homme.

Le pli 1436, du 30 décembre 1903, apporte au pli cacheté du 7 mai 1903 (Bulletin, 1913, p. 371) de notables perfectionnements. Le bain de mordançage est peu modifié, tandis que dans le bain de teinture l'acide chlorhydrique est en majeure partie remplacé par de l'acide formique ou de l'acide oxalique.

Il est plus avantageux encore d'imprégner la laine sortant du bain de mordançage et bien essorée, d'un bain de teinture concentré, au sortir duquel la laine essorée est suspendue à l'air jusqu'à ce que l'oxydation soit terminée.

L'aniline peut être remplacée par d'autres amines.

Le pli 1454 traite de la teinture en noir des tissus mixtes, coton et laine.

Le bain de mordançage, dans ce cas, sera additionné de chlorure ferrique.

L'examen de ces deux plis est remis à M. BATTEGAY.

6. Sur la proposition de M. SCHEURER, le comité vote la nomination de M. Henri BLUM comme membre du comité.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

EXTRAITS DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **CELLULOSE DE BOIS (Analyse de la —)**, d'après CROSS et BEVAN, par **R. SIBER** et **L. E. WALTER** (*Papier-fabrikant* 1913, page 1179. *Chem. Ztg repert* 1914, page 241).

Les auteurs ont simplifié l'analyse en opérant dans un creuset Gooch dans lequel ils peuvent séparer la cellulose des produits résineux, chlorer et traiter avec le sulfite de soude, d'où économie de plusieurs heures. G. R.

III. — MATIERES COLORANTES

c). Organiques artificielles

III *c*). — **GARANCE. (Les impuretés de la —)**, (*Dyer and Calico printer*, 1913, page 147).

Les impuretés du produit naturel consistent en matières organiques et en matières inorganiques, tels que de la sciure de bois, du bois de campêche, de l'ocre, du sable, etc. On lave avec une solution froide de sulfate de soude, et on cuit ensuite avec une solution de 10 % d'alun, puis on filtre la solution rouge et on ajoute 78 parties d'acétate de plomb par 100 parties d'alun. Puis on filtre, on cuit et on obtient la laque sous forme de flocons brillants. Bien que la garance soit un colorant à teindre sur tissu mordancé, on peut obtenir sur laine, en teignant au bouillon, des nuances allant du saumon au brun rouge.

Pour obtenir avec de la garance ordinaire un produit extra pur, on la traite à l'acide sulfurique après avoir amolli le produit bien moulu, pendant douze heures, dans 10 fois son poids d'eau. Puis on dilue et on sèche. On obtient ainsi un rendement d'environ 25 %.

G. R.

III *c*). — **INDIGO naturel** (*Farber Ztg*, 5, 1914, page 109).

Les plantations d'indigo dans les Indes sont tombées de 196.000 acres 1912-1913 à 153.000 acres en 1913-1914. La production en indigo a été de 22.000 cwt. au lieu de 38.000 cwt. La province de Madras a produit la moitié d'indigo de l'année précédente. G. R.

III *c*). **INDIGO (Phénomène se produisant lors de l'oxydation de l'—)**, par M. **HUGO E. WAGNER** (*Journal fur pratik Chemie*, 1914 n°s 8 et 9, pages 377 à 414.

MOHR avait eu des résultats ne concordant pas tout à fait avec la théorie lors de la titration de l'indigo au moyen du permanganate. Les titrations sont basées sur le fait que lors de l'oxydation l'indigo donne de l'isatine.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2C_8H_5NO_2$$

Mais l'oxydation ne correspond pas toujours exactement à cette formule car les produits auxiliaires qui se forment pendant cette opération accaparent une partie de l'oxydant. Dans le cas du permanganate il y a moins d'oxydant d'employé. L'auteur croit qu'il se forme un oxyde intermédiaire de l'indigo qui accélère la réaction au point de remplacer partiellement le permanganate. MILLERET SMIRNOFF (1), ainsi que MOHR avaient fixé à 12,6 % la quantité de permanganate ainsi économisée. G. R.

VI. — MORDANTS

b). Procédés

VI *b*). — **OUATE pour pansements**, par MM. **W. ZANKER** et **KARL SCHNAHEL** (*Berliner Klinische wochenschift* 1914, n° 9).

On emploie pour la fabrication de l'ouate les « linters » (déchet des tissages de coton). On cuit ces linters qui contiennent toutes sortes d'impuretés avec

(1) *Ber* 41, page 1363 (1908).

de la soude caustique de 3-4 %. Il en résulte une espèce de mercerisation et les fils déjà courts sont encore raccourcis.

Pour enlever les parties grasses non saponifiables, on ajoute un peu d'éther puis on neutralise avec 1 % d'acide chlorhydrique et l'on blanchit avec une solution très forte de chlorure de chaux ou d'hypochlorite de soude. On lave ensuite, on acide, on rince et on savonne à chaud. On peut aussi bleuter légèrement à la rigueur. Puis on traite avec de l'acide sulfurique très dilué sans rincer. Le savon est ainsi décomposé, il se forme de l'acide gras qui est précipité sur la fibre. On rend de cette façon au coton sa souplesse, qui lui avait été enlevé par ce blanchiment très énergique. Souvent on ajoute un peu d'excès d'acide pour rendre le coton cassant car beaucoup d'acheteurs croient à tort discerner dans cette particularité une preuve de pureté. G. R.

VII. — TEINTURE

b). Procédés

VII *b*). — **LAINE. (Teinture au moyen de Furfural)**, par MM. **A. et E. LEDERER** (B. F. 466.323).

Si l'on trempe la laine dans le Furfural ou dans une solution de Furfural dans l'eau additionnée ou non d'un dissolvant auxiliaire on teint cette laine en jaune. L'intensité de la teinte varie en fonction de la température du bain et de sa concentration en Furfural ainsi que de la durée de la trempe.

Si l'on trempe maintenant la laine teinte en jaune dans un bain acide (préférablement l'acide chlorhydrique) ou qu'on l'expose aux vapeurs d'acide chlorhydrique la teinte jaune vire au noir, en passant par des teintes brunes intermédiaires entre le jaune et le noir.

Cette même teinture de la laine en noir peut être obtenue en trempant la laine dans un bain unique de Furfural, de dissolvant et d'acide au lieu de teindre la laine d'abord en jaune puis de faire virer ce jaune en noir. Ce procédé peut aussi être utilisé pour teindre la laine en noir pendant la carbonisation, en ajoutant du Furfural aux bains de carbonisation acide.

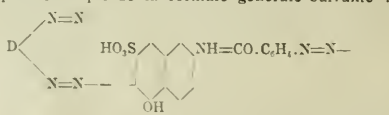
En trempant la fibre de laine ou le tissu de laine, teint en jaune dans un bain d'un sel métallique on peut faire varier la nuance primitive de la teinture. Le sel métallique peut être ajouté également dans le bain de teinture initial à base de Furfural.

Il est à remarquer qu'on peut employer avec avantage dans ces procédés de teinture non pas le furfural presque incolore mais le furfural bruni sous l'action du temps.

On pourra au lieu de furfural bruni ou non employer pour ces procédés des mélanges de furfural et d'un corps susceptible de se condenser avec lui selon la condensation de Perkin-Claisen. Egalement pourront être employés, au lieu de Furfural seul, des mélanges de phénols et de Furfural.

VII *b*). — **TEINTURE des fibres végétales en nuances intenses**, par MM. **H. LEVINSTEIN, J. BADDILEY et la Société LEVINSTEIN Ltd** (B. F. 465.979/18.591).

En combinant deux molécules de résorcine avec un corps tétrazoïque de la formule générale suivante :



où D est le reste d'une diamine de la formule générale.

NH_2 Ar. CO. NH. Ar. NH_2

où Ar représente un radical aromatique, on obtient des colorants brillants et solides, orangés, rouges ou bruns que l'on fixe après teinture, sur les fibres végétales au moyen de formaldéhyde. On obtient ainsi plus commodément que par les méthodes nécessitant l'emploi soit de colorants développés, soit de colorants en cuve, des nuances plus résistantes au savon bouillant, que celles produites par les colorants développés.

De nouvelles recherches ont permis de constater que l'on peut obtenir sur les fibres végétales, des nuances d'une résistance semblable ou d'autres nuances, à l'aide d'autres colorants d'une composition analogue en traitant ensuite de la même manière par la formaldéhyde les nuances teintes. On obtient ces nouveaux colorants en combinant deux molécules de résorcine avec un corps tétrazoïque rediazotisé d'une composition analogue à celle indiquée ci-dessus où, au lieu de la diamine NH_2 Ar. CO. NH. Ar. NH_2 dont le reste est représenté par D dans la formule ci-dessus, on se sert des diamines suivantes :

Benzidine et ses acides sulfoniques .
Diaminostilbène et son acide disulfonique,
Diaminodiphenyluréa et son acide disulfonique,

VII *b*). — **NATTES, TRESSES. (Teinture des — et des matières premières servant à leur fabrication)**, par MM. **T. BEUTEL et D. MANGOLD** (*Farber Ztz*, 1914 t. 7, pages 136-138).

La paille ou les autres fibres servant à faire des chapeaux et des tresses, des nattes, etc., doivent d'abord être blanchies, à cet effet on les imbibe dans de l'eau chaude on les lave dans une solution de potasse chaude on les rince avec de l'eau froide on les sèche à moitié, on les soufre pendant 25-28 heures, on les sèche complètement, on les lave dans un bain contenant du savon de Marseille et de l'oxalate de potasse, on les rince à l'eau froide, on les sèche à demi, on les soufre à nouveau pendant 48 heures et on les sèche définitivement (1) et (2).

Dans le cas de la paille, on a remplacé de nos jours le soufrage, par le chlorage. L'eau oxygénée, le peroxyde de soude, l'hyraldite, les perborates sont excellents mais trop chers. Dans les ateliers et les petites fabriques, on continue d'ailleurs à soufrer.

Dans la teinture de ces fibres les colorants artificiels ont naturellement supplanté complètement les colorants naturels, tels que le bois de santal, le bois de campêche, les noix vertes, le curcuma, etc. D'habitude on teint de la façon suivante : Imprégnation avec de l'eau pendant deux heures, introduction à froid dans le bain de teinture contenant 5 % d'acide acétique, teinture au bouillon pendant quinze à 90 minutes selon la marchandise traitée (raphia 15 minutes, sciure de bois 25 à 30 minutes, roseaux 30 à 45 minutes, osier 60 à 90 minutes). On prendra: pour les nuances jaunes ou brunes : le jaune Victoria qui teint la sciure de bois et l'osier en jaune et le roseaux en ocre ; la phosphine extra qui teint en jaune brun ; le brun solide O qui teint en orange; le brun pour cuir O qui teint en brun foncé rougeâtre.

Pour les nuances rouges, on prendra : le ponceau B extra dont la nuance ressemble à celle du cinabre ; le cerise B qui teint la sciure de bois, l'osier et le raphia en bordeaux, et les roseaux en brun rouge la safranine A. N. extra qui teint ces fibres en carmin.

Pour les bleus et les violets, on prend du bleu méthylène 2B extra, du violet, on prend du bleu méthylé 6B, pour les verts on prendra du vert brillant cristallisé extra et du vert malachite ; pour le noir et le gris :

le noir pour paille nouveau, le noir pour natte P et la nigrosine O. On peut naturellement obtenir toute une gainerie de nuances en mélangeant ces différents colorants. On teint avec addition d'acide acétique excepté pour les noirs, puis on repasse avec un fer à repasser enduit de stéarine pour donner du brillant à la fibre. Pour le raphia dont on fait de très belles nattes, on l'enduit après le repassage au moyen d'un pinceau, avec une laque à la celluloïde. G. R.

VII *b*). — **TISSUS GRAS (La Teinture sur —)** (*D. deutsche Wollen-Gewerbe* 1914, page 175).

Il arrive souvent que le consommateur exige du teinturier qu'il lui rende une marchandise pesant le même poids que celle qui lui fut remise. Le teinturier ne peut le contenter qu'en laissant les impuretés grasses dans le tissu et en teignant directement après le fixage.

Les résultats ne sont d'ailleurs satisfaisants que sur ce point, mais à tous les autres points de vue ce traitement est à rejeter car le colorant est mal fixé et les vêtements fabriqués avec ces tissus gras s'usent très rapidement. G. R.

c). *Machines et appareils*

VII *c*). — **CYLINDRE perfectionnée pour la teinture des tissus**, par MM. **J., T. et E. BRANDWOOD**, (B. F. 465.971).

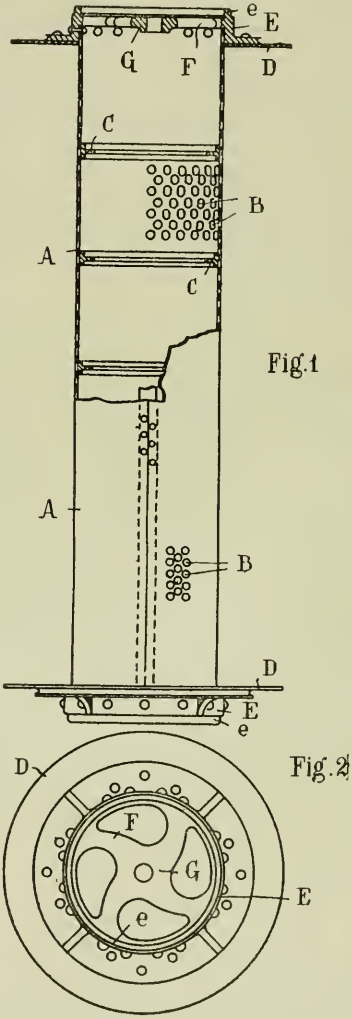
Les auteurs ont cherché à obtenir un tambour ou cylindre de grandes dimensions et de grande capacité sans le coût exagéré entraîné par l'emploi du métal spécial que l'on doit employer dans un grand nombre de procédés, qui combine la légèreté à la robustesse et qui est formée de manière à constituer facilement une fermeture étanche pour assurer le passage du liquide à travers la matière sur cette ensouple.

On ceintre une tôle de métal spécial perforée d'une nature appropriée au procédé dans lequel on doit l'employer (par exemple du nickel ou un alliage de nickel), de manière à former une enveloppe en B quelques-unes des perforations formées sur toute l'enveloppe. A l'intérieur de l'enveloppe, se trouvent des anneaux de support C espacés d'une manière appropriée, qui s'adaptent exactement dans l'enveloppe et sont rivés ou assujettis de toute autre manière à l'enveloppe. Ces anneaux peuvent avoir une section transversale appropriée quelconque mais la forme représentée sur la figure 1 est celle qui convient généralement.

Près de chaque extrémité de l'enveloppe cylindrique, se trouve un anneau méplat D en métal spécial s'adaptant exactement autour de l'enveloppe. Ces anneaux constituent les brides de l'ensouple. Pour les maintenir sûrement en place et leur donner une robustesse suffisante, on rive des bagues cornières E, ayant une solidité suffisante, aux extrémités de l'enveloppe et les anneaux ou brides D sont également rivés à ces cornières. Les cornières E peuvent être formées d'une seule pièce avec des rayons F et des moyeux G à l'aide desquels les ensouples peuvent être montées pour tourner.

Lorsqu'on utilise l'ensouple pour teindre, elle se tient verticalement sur l'une de ses extrémités à l'intérieur de la cuve à teinture. Le bord *e* de la cornière E repose sur une rondelle de caoutchouc ou autre garniture que traverse un tuyau d'entrée par lequel passe la liqueur de teinture sous pression pour arriver à l'intérieur de l'enveloppe peut être fermée par un capuchon s'adaptant sur cette extrémité et ledit capuchon est soumis à une pression extérieure, exercée par une vis non seulement pour le maintenir en place, mais aussi pour presser l'anneau E sur l'extrémité inférieure de l'enveloppe fermement sur son siège et pour l'y maintenir.

Dans une variante de l'ensouple, une extrémité seulement peut avoir les rayons ou des ouvertures équi-



Cylindre perfectionné pour la teinture des tissus
Fig. 1. Elévation-coupe. — Fig. 2. Coupe de l'extrémité de l'ensouple

valentes du liquides et l'autre extrémité peut être fermée d'une façon permanente.

On peut employer d'autres manières que la position verticale décrite, pour utiliser l'ensouple perfectionnée.

En teignant, il est essentiel que les parties de l'ensouple avec lesquelles les fils ou les tissus viennent

en contact soient en métal ou en matière inattaquable par la teinture et qui n'affecte pas le fil, ou matière analogue, en contact avec ce métal. Ainsi que cela a déjà été dit, ce métal peut être du nickel ou un alliage de nickel. Les parties de l'ensouple qui ne viennent pas en contact avec le fil, ou matière analogue, peuvent être en métal meilleur marché, par exemple en fer. Ainsi les cornières C et E peuvent être en fer ou en acier.

Pour le blanchiment, il est préférable de former toutes les parties de l'ensouple en métal spécial convenable. Dans ce cas, chaque anneau ou bride peut être formé d'une seule pièce avec le membre de supports .

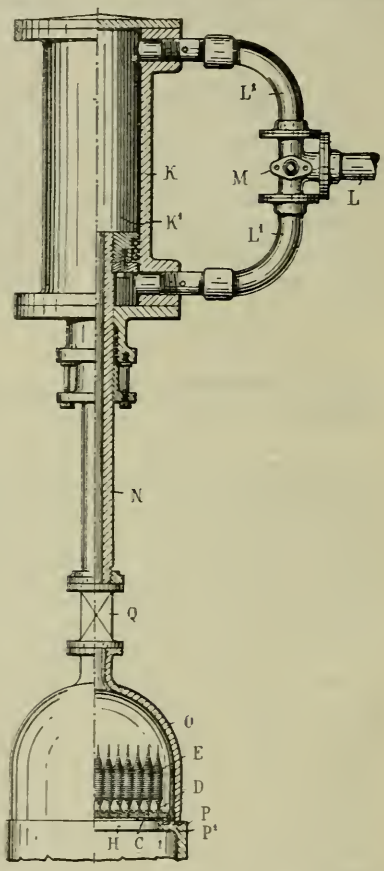
La couture le long de l'enveloppe cylindrique où les bords de la tôle se touchent est assujettie par une bande de métal appliquée le long de cette couture à l'intérieur de l'enveloppe. Des rivets les tiennent ensemble et la bande peut être percée où cela est nécessaire pour ménager les perforations qui coïncident avec celles de l'enveloppe.

VII *c*). — **MATIERES TEXTILES. (Traitement gazeux des —), par MM. J. BRANDWOOD. T. BRANDWOOD et E. BRANDWOOD** (B. F. 465.556).

Il s'agit de perfectionnements dans l'oxydation ou développement des teintures dans les fibres ou fils teints en bobines, ensouples, etc., sur des broches ou noyaux perforés, en faisant passer de l'air intérieurement dans le sens radial à travers ces noyaux. Son objet est de réaliser une oxydation ou un développement complet de la teinture dans toute la substance de chaque fil ou fibre.

C est une plaque des bobines E sur des brochettes D. pour actionner l'appareil, on utilise l'air sous pression avec lequel on traite les bobines. K est un piston pouvant monter et descendre dans le cylindre K'. On peut amener l'air sous pression à l'une ou à l'autre extrémité du cylindre par le tuyau L et les branchements L', L². M est une soupape commandant à volonté l'arrivée d'air comprimé à l'une ou à l'autre extrémité du cylindre et faisant de préférence communication avec l'atmosphère l'extrémité du cylindre à laquelle on ne fait pas arriver d'air comprimé. La tige N du piston K porte à son extrémité inférieure une chambre en forme de cloche O qu'elle peut abaisser sur un siège, situé sur une plaque d'assise P. Sur la plaque P se trouve une bague de garniture molle P' avec laquelle le rebord de la cloche O peut faire un joint imperméable à l'air. A l'intérieur de la cloche, et reposant sur la plaque d'assise P, se trouve la plaque C qui porte les brochettes perforées D et les bobines E. Cette plaque repose sur un siège imperméable à l'air au-dessus de l'ouverture atmosphérique H. La tige N du piston est creuse. Elle établit la communication entre l'intérieur de la chambre O et l'espace dans le cylindre K' au-dessus du piston K.

Cette communication est commandée par une soupape Q. Le fonctionnement est le suivant : la cloche O est fortement pressée sur son siège sur la plaque d'assise et l'air sous pression qui est introduit à l'extrémité supérieure du cylindre descend, par la tige du piston, dans la chambre O et se répand à travers les bobines. La pénétration de l'air dans les bobines étant achevée on intercepte l'air comprimé arrivant par l'extrémité supérieure du cylindre et on le fait arriver par l'extrémité inférieure. Le piston est alors soulevé et il entraîne la chambre O qui est séparée de la planque d'assise. On enlève ensuite la plaque C des bobines et on la remplace par une autre. Puis on ferme la soupape Q on intercepte l'air comprimé arrivant par l'extrémité inférieure du cylindre et on l'introduit de nouveau par l'extrémité supérieure. Le piston est refoulé vers le bas et ramène la cloche O sur son siège sur la plaque P. Cette opération terminée,



Appareil pour le traitement gazeux des matières textiles

on ouvre la soupape Q et l'air comprimé en quantité nécessaire et à la haute pression voulue descend par la tige du piston dans la chambre O et traverse les bobines. Les opérations décrites peuvent ensuite être répétés. Par suite du fait que l'air se répand facilement à travers les bobines et que l'on manœuvre la soupape Q pour qu'elle agisse comme soupape réduisant la pression, la pression effective sur la plaque d'assise à l'intérieur de la cloche est d'autant moins élevée que celle sur la surface supérieure du piston que la cloche est toujours effectivement pressée sur son siège pendant le fonctionnement de la machine.

VIII. — IMPRESSION

b). Procédés

VIII. *b*). — **NAPHTAZARINE. (Procédé pour teindre et imprimer au moyen de dérivés de la —**

par la Soc. pour l'indust. chimique (B. F. 465.900).

Exemple I. — 3 ou 4 parties d'un produit de condensation préparé suivant l'exemple 2 du brevet allemand n° 101.525 au moyen de naphtazarine et d'aniline, sont empâtées avec une quantité triple ou quadruple de soude caustique à 30 % et additionnés de 300 parties d'eau chaude et 2 à 3 parties d'hydrosulfite de sodium en poudre et le mélange est chauffé, pendant peu de temps, ce qui donne naissance à une solution orange-brun. On dilue ensuite par addition d'eau au volume voulu et teint à 60-90° C. après adition de sel marin (30 à 40 gr. par litre de bain tinctorial) pendant environ 1/2 heure, exprime, expose à l'air pendant environ 30 minutes, rince et savonne éventuellement au bain bouillant. On obtient ainsi, en employant 50 à 60 parties de coton pour la quantité de colorant ci-dessus, des teintures noires dont les solidités peuvent encore être augmentées par traitement subséquent aux sels métalliques.

Exemple VI :

60-80 gr. de colorant ;
100 gr. de soude caustique à 36° Bé ;
60 gr. de glycérine ;
300 gr. d'eau ;
80 gr. d'hydrosulfite en poudre et
360 gr. d'épaississant alcalin

sont chauffés ensemble à 80° C., après quoi on laisse à nouveau refroidir à 50-60° C. et ajoute encore 80 gr. d'hydrosulfite N. F. On imprime cette couleur d'impression sur du tissu ordinaire on prépare au glucose, sèche et vaporise après pendant 5 minutes au Mathr-Platt à environ 102° C. On fait ensuite passer la marchandise dans un bain contenant 5 gr. de chromate de potassium ou de sulfate de cuivre par litre, rince et sèche. Les impressions ainsi obtenues offrent une nuance noir-foncé et représentent les mêmes solidités que les teintures obtenues en cuve.

Exemple VII. — On imprime sur du tissu préparé au glucose avec la couleur d'impression suivante :

250 gr. de colorant en pâte ;
650 gr. d'épaississant alcalin et
100 gr. de glycérine.

Après impression, on sèche, vaporise à la vapeur humide, exempte d'air au Mather-Platt, pendant 3 minutes, oxyde ensuite et traite au chromate de potassium ou au sulfate de cuivre.

D'une manière analogue on peut employer à la teinture et à l'impression tous les produits définis ci-dessus sous (*a* à *d*) ou susceptibles d'être fabriqués suivant le brevet français de la demanderesse du 13 janvier 1913.

VIII *b*). — **IMPRESSION de tissus textiles**, par M. **H. LEVINSTEIN et Sté LEVINSTEIN** (B. F. 466.224).

Ce procédé emploie une pâte d'impression renfermant de la formaldéhyde lorsqu'elle est chauffée, n'importe quel colorant substantif qui est soluble lorsqu'il est chauffé avec de la formaldéhyde et n'importe quel épaississant approprié. La pâte est imprimée sur le tissu, puis on vaporise ce dernier. La chaleur du vaporisage provoque l'activité de la formaldéhyde et rend le colorant insoluble.

Les demandeurs ont constaté que les colorants pour cotons qui contiennent une, ou de préférence deux molécules de résorcine dans la molécule sont particulièrement bien adaptés pour être employés conformément à cette invention.

Les exemples suivant indiquent comment on réalise cette invention avec une pâte contenant de la formaldéhyde.

Exemple I. — On fait une pâte contenant :

100 parties du colorant connu sous le nom de Vulcan Black G (pâte 20 %).
30 parties d'amidon.
20 parties de formaldéhyde en solution à 40 %.
270 parties d'eau.

On imprime les tissus avec cette pâte de la manière habituelle, puis on les passe à la vapeur. La chaleur du vaporisage fait agir la formaldéhyde sur le colorant et le rend insoluble.

L'exemple suivant indique comment on réalise cette invention avec une substance (hexa-méthylène-tétramine) qui libère la formaldéhyde pendant l'opération du vaporisage.

Exemple II. — On fait une pâte contenant :

75 parties du colorant connu sous le nom de Vulcan Black (pâte 22 1/2 %).
200 parties de pâte d'amidon (10 %) et
28 parties d'une solution d'hexa-méthylène-tétramine constituée en brassant 50 parties de formaldéhyde en solution à 40 %, 35 parties d'ammoniaque à 25 % et 15 parties d'eau glacée.

Après l'impression avec cette pâte, on passe les tissus à la vapeur. La chaleur du vaporisage libère la formaldéhyde de l'hexa-méthylène-tétramine et la fait agir sur le colorant pour le rendre insoluble.

VIII *b*). — **IMPRESSION (Emploi de l'acide glycolique en —)**, par M. **Q. DIEHL** (*Farber Ztg* 1914, t. 7, pages 138 à 141).

L'acide glycolique est l'acide oxyacétique $CH_2OH—COOH$. Il n'avait trouvé jusqu'à présent qu'un emploi très restreints. L'usine H. Byk, à Oranienbrerg, fabrique et livre maintenant de l'acide glycolique obtenu par électrolyse de l'acide oxalique, sous forme de petits cristaux blancs, à un prix permettant de l'employer dans l'industrie.

L'acide glycolique est facilement soluble dans l'eau et dissout mieux les tannates formées par les colorants basiques avec le tannin que l'acide tartrique. Le colorant, grâce à cette plus grande solubilité, se fixe mieux dans la fibre au vaporisage. Les impressions sont par conséquent plus nourries. D'autre part il faut moins d'acide glycolique que d'acide tartrique ; on imprime sur tissu préparé au β-naphtol (20 gr. au litre).

265 gr. couleur-mère
100 » épaississant amidon-adragante
75 » eau
25 » acide glycolique 1/1.
62 » tannin 1/1 (acide acétique 3 1/2° Bé).

Couleur-mère.

25 gr. colorant
175 » acide acétique.
110 » amidon de blé
220 » eau.

Pour des nuances moins foncées, on emploie naturellement moins d'acide glycolique.

Sur laine l'emploi de l'acide glycolique est très intéressant. On peut empêcher ainsi, par exemple, le ponceau et le bordeaux pour laine de couler au lavage. On imprime :

(1) Praktische, auf Trefahrung gegründete Wissenschaft über das Wascheu, Farben der Strohund. Basthuste, plaquette très ancienne parue chez J. Hebenstreit à Breslau.

(2) « Anleitung zur gründlichen Trbruaeng der Kunst, neue und alte stok-und Holzhüte zu Kaschen, zu Farben und zu apretiren », par J. Pfister, plaquette parue chez J. D. Sauerlander en 1843.

450 gr. épaississant chaud
15 » ponceau 3R
25 » acide glycolique 1/1.
5 » eau.

Epaississant.
350 gr. eau
160 » amidon
600 » amidon grillé
600 » eau
750 » kaolin 1/1.
135 » glycérine.

On imprime souvent les fonds marine sur laine avec addition d'oxalate d'ammoniaque pour les égaliser, mais il arrive que l'oxalate soit précipité sous forme de cristaux microscopiques si des colorants acides sont entraînés à l'impression, dans la couleur. Ces cristaux peuvent occasionner des traits de racle, ce danger est évité en employant du glycolate d'ammoniaque.

On imprime le marine sur laine avec :
300 gr. épaississant
25 gr. violet pour impression laine K.J.
20 » acide glycolique neutralisé avec ammoniaque.

Le noir est imprimé avec :
500 gr. épaississant
25 » noir naphtol concentré (Cassella)
20 » acide glycolique
15 » chlorate de soude 1/2.

On peut nuancer le marine avec du vert au moyen de :
300 gr. épaississant
15 » vert acide extra (Cassella)
12 » acide glycolique neutralisé à l'ammoniaque

Avec du bleu au moyen de :
300 gr. épaississant
15 » bleu brillant foulon B (Cassella)
12 » acide glycolique neutralisé à l'ammoniaque.

Une nuance courante est obtenue avec :
300 gr. de couleur marine au violet pour impression laine
55 » couleur verte au vert acide
45 » couleur bleue au bleu brillant foulon

Le glycolate d'alumine et le gylcolate de l'oxyde d'étain, donnent de très belles impressions avec le rouge et le rose d'alizarine. Ces couleurs se conservent bien (sans acide acétique), forment de belles laques au vaporisage, et donnent des nuances très fines imprimées sur savon de ricin. Pour obtenir un rouge, on imprime :
200 gr. épaississant amidon-adragante
75 » alizarine
34 » acétate de chaux 10° Bé
20 » eau
32 » glycolate d'alumine 18 %
12 » glycolate d'étain 20 %

Pour le rose, on imprime :
96 gr. épaississant amidon-adragante
168 » gomme Labiche
60 » alizarine n° 1
42 » eau
22,5 gr. glycolate d'étain 20 %
60 gr. sulfocyanate de calcium 26° Bé.
50 » glycolate d'étain 18 %

On peut remplacer en partie, pour les nuances foncées, le sulfocyanate de calcium par l'acétate de calcium ; on imprime sur tissus préparé au savon de ricin.

Les couleurs d'alizarine ont le désavantage de former très rapidement des laques. La couleur suivante se conserve très bien :
300 gr. orange d'alizarine (Bayer).
1200 » épaississant amidon-adragante
150 » glycolate d'étain 18 %
100 » nitrate de chaux 15° Bé

Les couleurs à l'acétate de chrome se conservent également mieux si on les additionne d'un peu d'acide glycolique. A une couleur noire contenant de l'extrait de bois de campêche et de quercitron avec de l'acétate de chrome, du chlorate et du prussiate, on ajoutera environ 25 gr. d'acide glycolique 1/2.

Pour le noir d'aniline, on peut remplacer un sixième du chlorhydrate d'aniline par du glycolate d'aniline. La solidité de la fibre est ainsi augmentée dans la proportion moyenne de 17-19.
907 gr. couleur-mère
230 » eau
6 » chlorate de soude

Couleur-mère :
55 gr. aniline
42 » acide chlorhydrique 20° Bé.
7 » acide glycolique
3 » acide acétique 40 %
45 » eau
60 » chlorure de chrome basique

Chlorure de chrome.
40 gr. eau
50 » solution de bichromate de soude
40 » acide chlorhydrique 20° Bé.

sont réduits avec :
10 gr. glycérine
15 » eau

On plaque, on sèche, on passe au Mather et Platt et ensuite dans un bain contenant :
100 gr. bichromate
12 » acide sulfurique
sur 1 litre d'eau.

Il faut éviter d'employer de l'acétate de cuivre qui forme un sel double de glycolate de cuivre et d'aniline et précipite sous une forme cristalline. G. R.

c). Machines et appareils

VIII *c*). — **PAPIER. (Machine servant à imprimer le — ou un tissu à la continu)**, par la **SOCIETE ALSACIENNE DE CONSTRUCTIONS MECANIQUES** (B. F. 466.037).

Il s'agit de machines à imprimer au moyen de cylindres gravés, en particulier de cylindres gravés en creux, dans laquelle un cylindre intermédiaire souple est intercalé entre le cylindre imprimeur et le cylindre antagoniste.

Dans les machines de ce genre connues jusqu'à ce jour, il n'y avait qu'un seul cylindre antagoniste et ce cylindre, le cylindre gravé et le cylindre intermédiaire souple étaient situés dans le même plan. Lorsque ces cylindres dépassent une certaine longueur, il est à craindre que, pendant le fonctionnement, le cylindre intermédiaire souple se courbe au milieu et fléchisse latéralement par rapport au cylindre imprimeur ce qui peut déterminer la formation d'un pli ou le déchirement du continu de papier ou tissu.

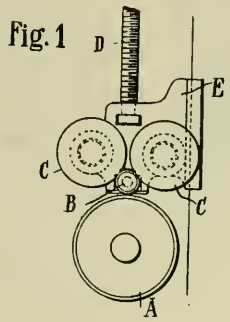
On supprime cet inconvénient en utilisant deux cylindres antagonistes juxtaposés entre lesquels le cylindre souple est disposé de telle façon qu'il ne puisse fléchir latéralement par rapport aux cylindres gravés.

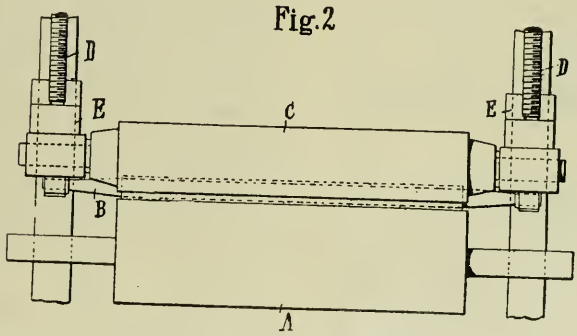
La fig. 1 est une élévation par côté et

La fig. 2, une vue de face de la machine.

Au-dessus du cylindre imprimeur ou cylindre gravé A, est disposé le cylindre intermédiaire B. Celui-ci est

placé entre les deux cylindres antagonistes C disposés horizontalement l'un à côté de l'autre dans un support commun E, ces cylindres pouvant être déplacés par rapport au cylindre gravé A au moyen des vis D.





Dispositif pour machine à imprimer
Fig. 1. Elévation de côté. — Fig. 2. Vue de face

Par suite de cette disposition, le cylindre intermédiaire souple B ne peut fléchir d'aucun côté et il est obligé de conserver constamment sa position par rapport au cylindre imprimeur A.

IX. — APPRETS

b). Procédés

IX *b*). — **APPRET. (Influence de l'— sur la solidité à la lumière des teintures sur coton)**, par MM. **E. SCHMIDT et B. GABLER** (*Farber Ztg.*, 1914, t. 8, pages 153-155).

La solidité de beaucoup de teintures est augmenté par différentes méthodes. On peut ainsi traiter la marchandise teinte avec des sels ou des acides, ou en diazotant, en développant, ou en copulant avec de la para-nitraniline diazotée, etc.

On a surtout en vue l'augmnetation de la solidité au lavage, quand à la solidité à la lumière, elle ne vient qu'en deuxième ou troisième lieu. Nous ne nous occuperons que de celle là.

On peut augmenter la solidité à la lumière en traitant la marchandise après la teinture avec de l'acide acétique ou formique avec du bichromate de potasse ou du sulfate de cuivre et de l'acide, avec du chlorure de chrome, de l'alun de chrome ou du fluorure de chrome, avec de la formaldéhide seule ou en présence de bichromate de potasse, avec du sulfate d'aluminium, du sulfate de nickel, des sels de l'acide métaphosphorique.

Beaucoup de teintures sont plus solides après l'apprêtage qu'avant, d'autres le sont moins. L'huile pour rouge, l'oléo-ricinate de soude, le savon monopole et des préparations analogues agissent en général dans un sens défavorable à la solidité de la teinture à la lumière. Cette influence est enrayée jusqu'à un certain point d'après P. G. Jones (1) par une addition de dextrine à l'huile.

A. Grabowski (2) a breveté deux procédés pour augmenter la solidité à la lumière des teintures au moyen d'une solution de polyglycosate de zinc.

La fabrique Meister-Lucius & Brüning de Hôchst a également breveté un procédé (3) consistant à traiter la marchandise teinte avece un solution de sels de l'acide meta-phosphorique. La maison Read-Holliday and sons Ltd augmente la solidité des teintures à la lumière au moyen de thiosulfate (4).

L'auteur a fait différents essais avec un certain nombre de colorants et d'apprêts. Il est arrivé au résultat, qu'un apprêt bien composé, peut augmenter la solidité d'une teinture à la lumière. Il est toujours

(1) Journ. Soc. Dyers and colorist 1910, **26**, p. 247.
(2) B. A. 139.954 et 141.508.
(3) B. A. 255.117 et 257.876.
(4) B. F. 45.804.

bon d'ajouter de la dextrine à l'apprêt. Les amidons solubles donnent des résultats très différents. Les amidons solubilisés avec de la soude caustique sont au contraire très avantageux. Les meilleurs résultats sont obtenus avec un apprêt composé de dextrine ou d'amidon solubilisé au perborate ou à l'acide formique, de glucose, de sel, de sulfate d'aluminium, ou meta-phosphate de soude. Si l'on veut employer des savons ou des corps gras, il faut augmenter la teneur en dextrine et éviter le sulfate d'aluminium. On prend dans ce cas du métaphosphate. Pour les colorants au soufre qui sont en général peu solides à la lumière, l'auteur recommande :

40 gr. dextrine ;
10 gr. sirop ;
12 gr. glycérine ;
20 gr. thiosulfate de soude ;
18 gr sulfate d'aluminium ;
150 cmc d'eau

ou un des apprêts suivants :

Dextrine	40	40	40
Sirop	10	10	10
Sulfate de soude crist.	16	16	16
Glycérine	12	12	12
Phosphate de soude	—	—	20
Sulfate d'aluminium	10	—	—
Métaphosphate de soude	—	20	—
Eau	200	200	200

G. R.

c) Machines et appareils

IX *c*). — **PAPIER en feuilles colorées ou bronzées**, par M. **C. ECKERT** (B. F. 465.040).

Les papiers, en feuilles colorés ou bronzées, connus jusqu'ici pour l'usage à l'empreinte à chaud, qui doivent céder au parier ou autre, leur couleur sous l'action de la presse chauffée, ont l'inconvénient de s'enrouler dans la presse chauffée pendant l'impression, de sorte que l'ouvrier se trouve chargé d'un labeur supplémentaire, d où il résulte un travail plus pénible. Cet enroulement a sa cause dans ce fait que le papier en feuille qui est une sorte de parchemin ou papier graisseux, est enduit d'un seul côté, se dilate d'une façon autre que le côté véritable du papier, d'autant plus qu'il s'ajoute encore les différences de température.

Lorsqu'on met une telle feuille sur le plateau chaud de la presse, elle se roule et on peut remarquer que le papier se roule particulièrement beaucoup dans une seule direction, ce qui découle de la fabrication du papier en de longues bandes ou rouleaux.

Cet inconvénient se fait sentir particulièrement lorsque les feuilles sont employées sur les presses à chaud à dorer, puisqu'elles sont posées dans le voisinage de ces presses qui rayonnent la chaleur. Le travail pénible qui résulte de ce que le papier quelquefois roulé doit être étendu, rend l'emploi de ces feuilles souvent presque impossible. Actuellement on plisse tant bien que mal les feuilles dans un sens contraire à celui dans lequel elles se roulent. Ce plissage demande beaucoup de temps et n'empêche pas tout à fait que le papier se roule. De plus il présente l'inconvénient d'endommager par chiffonnement la couche de couleur ou de bronze qui tombe en de certains endroits.

Pour éviter cet enroulement on gaufre les feuilles pour raidir le papier, ce gaufrage pouvant être fait de différentes manières. Il est avantageux d'onduler le papier dans le sens dans lequel il s'enroule ; ces ondulations raidissant le papier, et en outre de pourvoir les feuilles entières d'ondulations qui sont avantageusement pratiquées sur le côté coloré de la feuille.

Le traitement peut être fait de façon à ce que le papier se raccourcisse un peu sur ses bords, de sorte que la feuille, lorsqu'on la pose sur la face colorée, est essentiellement posée sur les bords, tandis que le milieu affecte une forme de coupole. Il ne faut pas que cette coupole frappe la vue, mais il suffit d'un petit rétrécissement des bords du papier vers le milieu pour éviter l'enroulement du papier même sur les plateaux chauds.

IX *c*). — **TISSUS. (Réencartage au large de —)**, par M. **H. KRANTZ** (B. F. 456.444).

Le pressage au large implique l'intercalation d'un carton entre deux plans de tissus rabattus (endossés), joignants, pour l'égalisage et le lustrage à chaud, sous presse, du tissu.

Un seul pressage soustrait, à l'effet de la presse, les plis d'endos du tissu aux arêtes des cartons : l'élimination et le lustrage de ces plis exigent donc un pressage complémentaire. Celui-ci doit être précédé du retrait des cartons, par dépliage du tissu, et de la réintroduction subséquente de cartons, en vue du recouvrement des dits plis.

Pour permettre ce pressage complémentaire, la suppression du dépliage et du repliage du tissu ainsi que du retrait et de la réintroduction des cartons et il consiste, essentiellement, à effectuer un simple déplacement des cartons dans les couches de tissu pendant le transport de ces dernières d'une table mobile à une autre, ce déplacement des cartons présentant une étendue suffisante en largeur pour obtenir le recouvrement des plis, non lustrés, résultant du premier pressage.

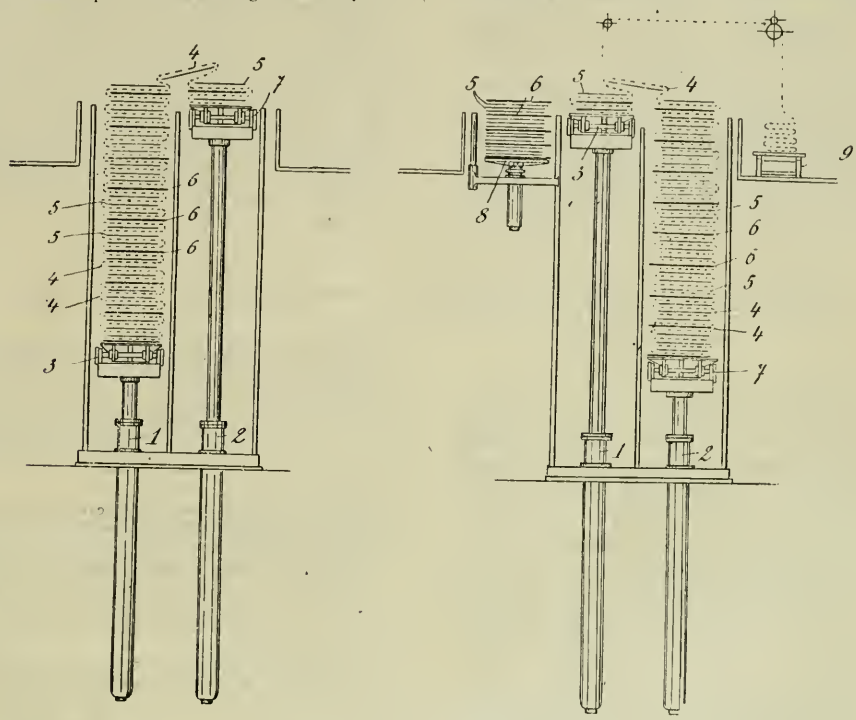
Voici comment on procède :

Pour réencarter la pile de pièces, en vue du second pressage susmentionné, on amène d'abord au sommet de sa course, l'élévateur 2, avec la table 7, qu'il porte, de manière à faire affleurer l'arête supérieure de cette table nue, à peu près au niveau de la pièce du dessus de la pile reposant sur l'élévateur 1. Ensuite, on dépose, sur la table mobile 7, la première couche de tissu, et l'on continue à rabattre, sur celle-ci, ainsi que le montre le dessin, les plans successifs du tissu, par paires, avec les cartons qu'ils renferment mais en déplaçant ceux-ci par glissement d'une largeur suffisante pour obtenir le recouvrement des plis, non lustrés, résultant du premier pressage. La hauteur de pile, diminuant sur l'élévateur 1 et croissant sur l'élévateur 2, on fait monter le premier et descendre le second, de façon à maintenir les deux plans supérieurs à peu près dans l'horizontale. Arrivé au bas de sa course, l'élévateur 2 se trouve porter, seul, la pile entière de pièces encartonnées, tandis que l'élévateur 1 atteint avec sa table nue, au haut de sa course. Ainsi s'achève le réencartonnage.

Il ne reste plus qu'à faire passer, à l'aide de la table mobile 7, la pile de pièces réencartonnées, de l'élévateur 2, dans la presse et à amener, sur ce dernier, une nouvelle pile de pièces pressées une première fois, pour la réencartonner, en sens inverse, sur l'élévateur 1.

La figure 2 montre le nouveau dispositif muni d'un élévateur auxiliaire porte-cartons, à faible course 8, et d'une table 9, pour le dépôt des pièces pressées à fond (deux fois) ou à presser. Ainsi qu'il ressort du dessin, ce dispositif complété peut être utilisé pour le

déplacement des cartons dans une pile de pièces, pressées une fois, ou pour l'encartonnage de pièces à presser ou encore pour le décartonnage final de pièces pressées à fond, c'est-à-dire deux fois. Pour l'accomplissement de ces deux dernières opérations, l'élévateur 2 fait fonction d'élévateur auxiliaire porte-cartons, à faible course, ainsi que 8.



Appareil pour réencarter au large des tissus pressés
Fig. 1. Dispositif simple. — Fig. 2. Dispositif couplé

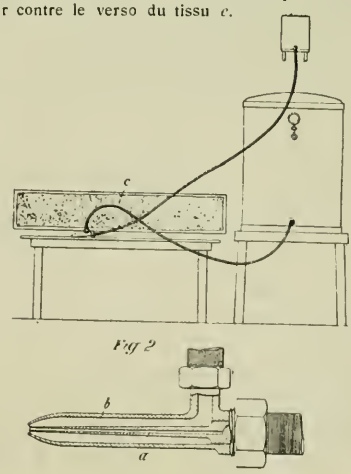
IX *c*). — **TISSU. (Application sur — d'une couche de matière adhésive —)**, par M. **F. STOFFEL** (B. F. 466.720).

Ce procédé consiste essentiellement à appliquer par pulvérisation au moyen d'un gaz sous pression la matière rendue préalablement pâteuse ou à l'état liquide épais.

On utilise le froid engendré par la détente du gaz entraînant la matière à pulvériser pour produire subitement la coagulation et le séchage presque complet des particules de la matière pâteuse ou du liquide épais pendant leur trajet depuis la tuyère de pulvérisation jusqu'au tissu.

Ces particules adhèrent au tissu, non plus seulement grâce à leur pouvoir adhésif propre qui est très diminué à cause de leur état presque sec, mais aussi par l'effet de la projection qu'elles subissent en raison de la détente de l'air ou autre gaz sous pression.

Cette pulvérisation peut avoir lieu en employant de l'air comprimé par exemple à 4 kilos et en utilisant un pulvérisateur du commerce dans lequel la gélatine suffisamment dense provenant d'un réservoir arrive dans le tube central *a* et l'air sous pression dans le tube extérieur *b* enveloppant le premier. L'air entraîne le liquide sortant du tube *a* et en même temps qu'il le pulvérise le refroidit suffisamment pour coaguler les différentes particules projetées et qui viennent frapper contre le verso du tissu *c*.



Application sur un tissu d'une couche de matière adhésive.

Les particules de la matière adhésive en arrivant sur le tissu adhèrent à ce tissu qu'elles recouvrent d'une manière homogène et se dessèchent complètement sur lui.

Ce genre de tissu convient tout particulièrement pour l'application du procédé qui a fait l'objet du brevet du demandeur du 3 octobre 1911 n° 434.851 et de l'addition du 21 septembre 1912 n° 17.812 en particulier pour former par moulage par aspiration, les bords des chapeaux.

A cet effet, on forme les bords au moyen d'une première bande de tissu ainsi préparé et découpé, sur le verso duquel on applique après l'avoir humecté du canevas, mousseline de coton ou tout autre tissu bon marché destiné à donner du corps à la forme et que l'on recouvre ensuite également par une nouvelle bande de tissu préparé. On porte alors le bord en question ainsi formé sur le mandrin ou moule de bord de chapeau placé sur la caisse perforée reliée à la canalisation d'air et, après l'avoir recouvert de la membrane en caoutchouc, on produit le vide pour l'appliquer sur le mandrin ou forme et lui conférer la forme voulue. L'ensemble ainsi formé par ces deux tissus préparés, séparés par cette mousseline humide, se colle sous la pression de la membrane sans pour cela mouiller ces tissus et en permettant un séchage très rapide puisque le collage a été obtenu par simple humidification et non au moyen d'une colle comme dans les procédés habituels.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 1er JUIN 1914

II. — PRODUITS CHIMIQUES

Organiques

Procédé de préparation d'acides gras renfermant de l'arsenic et du phosphore [F. Bayer] (1re add. 18.468 du 21 nov. 1913-25 avril 1914 au B. F. 449.014).

Procédé pour la préparation d'amino et de diaminocétone de la série aliphatique [F. Bayer] 2e add. 18.495 du 3 nov. 1913-25 avril 1914 au B. F. 450.543).

Emploi de dissolvants non miscibles à l'eau avec ou sans addition de sels inorganiques ou organiques, si besoin, sous pression.

L'acétyl-éthylidiméthylamine se prépare avec acétone (500 p.), benzine (600 p.), sel marin (950 p.), diméthylamine (940 p. à 42,4 %) et formalhéhyde (37 5 p. à 40 %).

Procédé de production de l'acide 1-2-4 purpurine-3-carboxylique [F. Bayer] (1re add. 18.603 du 12 déc. 1913-27 mai 1914 au B. F. 451.927).

On remplace le 1-2-dioxyanthraquinone-3-carbonique par le 1-4-dioxyanthraquinone-3-carbonique.

Transformation de dérivés halogénés [Fab. de Laire] (B. F. 452.537 du 7 mars 1912-19 mai 1913).

Action de l'hexaméthylène tétramine sur le chlorure de benzyle ou analogue, il se forme 80 à 90 % de la théorie de l'aldéhyde benzoïque.

Procédé de fabrication d'un savon stable renfermant des hydrocarbures [C. Pleines] (B. F. 464.335 du 31 oct. 1913-18 mars 1914 (voir *Le Teinturier Pratique*, juillet 1914).

Procédé pour la préparation de polynitrocarbazols [L. Cassella] (B. F. 464.538 du 15 janv. 1913-24 mars 1914).

On transforme le carbazol ou les N.-alcoyl-carbazols en dérivés sulfoniques que l'on soumet ensuite à l'action d'agents de nitration énergiques (nitrate alcalin) pour remplacer les groupes sulfoniques par les groupes nitriques.

Procédé d'obtention de composés chlorés cycliques [Fabriques de Laire] (B. F. 464.645 du 17 janv. 1913-26 mars 1914).

Condensation de la chlorhydrine-méthoxy-méthylénique avec un carbure aromatique en présence de tétrachlorure d'étain.

Procédé de fabrication de produits de polymérisavon cristalisés de la formaldéhyde [F. Pollak] (B. F. 464.734 du 10 nov. 1913-28 mars 1914).

Formation de polyoxyméthylène α par l'action, à 90-95° C du sulfurique à 22 vol. sur la paraformaldéhyde amorphe sèche.

Procédé pour la fabrication du savon [A. L. Moory, A. Secord, C. H. Peters et A. P. Paterson] (B. F. 464.777 du 25 sept. 1913-30 mars 1914) (voir *Rev. mens. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprets*, juillet 1914).

Procédé de récupération de l'éther lors de l'évaporation de solutions éthérées du tannin et d'autres solutions similaires [Nitrit-fabrik Akt. gesel] (B. F. 465.835 du 6 déc. 1913-28 avril 1914).

CAOUTCHOUC. — **Procédé pour la fabrication d'un produit ressemblant au caoutchouc vulcanisé** [F. Bayer] (1re add. 18.428 du 10 nov. 1913-24 avril 1914 au B. F. 446.598).

On vulcanise le caoutchouc obtenu par polymérisation du β-γ-diméthylbutadiène en présence de piperidine.

Procédé pour accélérer la vulcanisation du caoutchouc naturel artificiel [F. Bayer] (B. F. 464.533 du 7 nov. 1913-24 mars 1914).

Vulcanisation en présence de depiperidine.

III. — MATIERES COLORANTES

Artificielles

Procédé de fabrication de cellulose pure [J. Danjel et F. J. Benoist] (B. F. 465.471 du 28 nov. 1913-17 avril 1914).

(Analysé p. 198).

Procédé de réparation et de récupération d'acides volatils, de produits méthylés et de corps furfuraniques des ligno-cellulosés hydrolysés [Système G. Meunier) [A. et E. Lederer] (B. F. 464.608 du 16 janvier 1913-26 mars 1914).

(Analysé p. 199).

AZOIQUES. — **Procédé de fabrication de triazols de la série aromatique** [Chem. fab. Griesheim-Elektron] (B. F. 466.367 du 28 déc. 1913-11 mai 1914).

On transforme les colorants o-amino-azoïques en triazols ou pseudo-ozimines en les chauffant au milieu d'un hydrocarbure ou d'un nitro-hydrocarbure en présence de métaux catalyseurs.

Procédé de production de nouveaux colorants azoïques [Chem. fab. Griesheim-Elektron] (B. F. 466.922 du 26 déc. 1913-28 mai 1914).

Combinaison des acides crésotiniques en chlor-salicyliques avec les nitranilines ou leurs produits de substitution. Les colorants fermés teignent la laine, sur bain

acide, en nuances allant du jaune au rouge, violet et noir.

ANTHRACENE. — **Production de colorants anthracéniques teignant sur cuve** [BADISCHE] (2e add. 18.659 du 15 déc. 1913-30 mai 1914 au B. F. 370.070).

On opère plus énergiquement, de façon à transformer les produits de condensation en de nouveaux colorants pour cuve, teignant les fibres végétales en nuances allant du brun jaunâtre au brun rouge foncé ; tandis que les produits dont on part, ou ne teignant pas ou teignant en jaune ou rouge orangé.

Nouveaux dérivés de la dibenzanthrone et colorants pour cuve qui en dérivent [BADISCHE] (1re add. 18.674 du 20 déc. 1913-30 mai 1914).

On brome les colorants pour cuve verts du brevet principal ; les nouvelles couleurs résistent encore mieux aux bains bouillants de savon et de carbonate de sodium.

IV. — FIBRES TEXTILES

Artificielles

Métier à filer et à retordre pour soie artificielle, viscose ou autres et pour les textiles de tous genres [P. VILAN ET LA SOIE ARTIFICIELLE DU NORD] (B. F. 465.322 du 26 nov. 1913-14 avril 1914).

(Analysé p. 204).

VII. — TEINTURE

Procédés

Perfectionnements dans les procédés de teinture sur fibres végétales en nuances intenses, orangées, rouges ou brunes et colorants ad hoc [H. LEVINSTEIN, J. BADDILEY et STÉ LEVINSTEIN LTD] (1re add. 18.591 du 6 déc. 1913-18 mai 1914 au B. F. 465.979).

(Analysé p. 214).

IX. — APPRETS

Procédé de métallisation des lames plates ou ondulées et des fils de cellulose [E. CRUMIERE ET CIE] B. F. 464.344 du 16 janvier 1913-18 mars 1914).

(Analysé p. 208).

Procédé d'application sur un tissu quelconque d'une arche de matière adhésine [F. STOFFEL] B. F. 466.720 du 29 déc. 1913-22 mai 1914).

(Analysé p. 22).

BIBLIOGRAPHIE

Maschinen Zum. Bedrucken. von Textilstoffen. — *Garndruck.* — *Zeugdruck.* — *Tapetendruck.* von H. SILBERMANN. 1 vol. de 312 pages avec 211 figures dans le texte. Librairie Max Janecke, Leipzig.

Ce volume comprend l'étude des brevets parus dans les années 1900 et 1912 et relatifs à l'impression des textiles. Il comprend trois parties :

La première, p. 1 à 61, traite des machines pour l'impression des filés ; la deuxième, p. 68 à 80, concerne l'impression au rouleau, et la troisième, p. 80 à 308, la plus importante, comprend les différents genres d'impression sur les textiles.

De nombreuses gravures illustrent le texte et en facilitent la compréhension.

CHEMISCHE FABRIKEN. VORM. WEILER-TER MEER

Teintures sur toison de fibre d'orties. — *Dyeings on Nette Fibre.* — *Fâarbungen anf. Nessel fuscr-Vlies.* Carte S. 436, avec 24 échantillons.

Teintures sur bois. — Mordants pour bois. — *Fârbrungen auf. Holz.* — *Holz beizen.* — *Dyeings on Wood.* — *Wood Stains.* Carte S. 428, avec 66 échantillons.

GUSTAV DORR & Cie

Colorants triatol sur mi-laine avec effets de soie artificielle. *Triatol farben, auf Halbwollstoff mit. Kunsteide.* Carte n° 172, avec 50 échantillons.

Colorants triatol sur mi-soie (avec mordançage organique). — *Triatolfarben anf Halbseide* (Einbad verfahren mit organischen. Beizsalzen). Carte 183, avec 40 échantillons.

Colorants triatol sur mi-laine. — *Triatol farben. anf. Halbwollstoff.* Carte n° 175 avec 6 échantillons et 182 avec 8 échantillons.

Couleurs triatol sur tulle de coton avec soie artificielle (viscose). — *Triatol farben. anf. Baum. woll. tüll mit. Kunstseide.* Carte n° 184 avec 56 échantillons.

FARBWERK MUHLHEIM V. A. LEONHARDT & Cie

Teintes sur chapeaux de laine. — *Fârbungen auf. Wollhüte.* — *Dyeings on wool hats.* Carte 817 avec 35 chapeaux.

Teintes sur chapeaux de poil à demi-foulés. — *Fârbungen anf. Haarlabratz.* — *Shades on fur. hats in the half-plankcd state.* Carte 815 avec 30 échantillons.

Teintes solides à la lumière sur coton en pièces. — *Lichtechte Fârbungen auf. Baumwollstoff.* — *Shades fast to light on cotton-pièce.* Carte 816 avec 66 échantillons.

Mi-soie. — Halbseide. — Half-silk.

FARBWERKE V. MEISTER LUCIUS & BRUNING

Couleurs modernes 1914. — Saison farben 1914. — Carte n° 894 avec 156 échantillons.

Couleurs pour les mélanges laine renaissance et coton de la carte n° 884. — Carte n° 900 avec 36 cases laine colorée.

MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES

Les colorants pour coton. 1 vol. de 179 pages avec 470 échantillons. Lyon, août 1913 (reçu en mai 1914).

Colorants immédiats sur coton en flottes. 1 vol. de XVI planches avec 448 échantillons.

SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS F. BAYER & Cie

Colorants Gallo. 1 vol. de 114 pages avec 114 échantillons provenant de la pratique.

MANUFACTURE DE MATIÈRES COLORANTES ANC. L. DURAND, HUGUENIN & CIE

Echantillons de tissus de coton imprimés. 1 vol. avec 80 échantillons.

SOCIETES

SOCIÉTÉ DE LA SOIE ARTIFICIELLE DE CHARDONNET A BESANÇON

Comme on le sait, cette Société a fusionné avec le groupe des Sociétés exploitant le procédé à la viscose. Le titre de la nouvelle Société sera : *Soie artificielle de Besançon.*

NECROLOGIE

PROSPER MONNET (1834-1914)

Si on consulte les ouvrages de chimie, c'est à peine si on trouve mentionné le nom de Prosper Monnet qui vient de mourir à l'âge de quatre-vingts ans. Ce fut cependant l'un des pionniers de l'industrie des matières colorantes, à laquelle il apporta dès les débuts une aide précieuse plutôt par son esprit inventif et ses remarquablese aptitudes de praticien sachant mettre au point les inventions nouvelles, que par ses découvertes personnelles qui furent peu nombreuses.

Ce fut d'abord à Vienne, en 1847, puis à Lyon en 1849 que P. Monnet étudia la chimie au laboratoire du professeur Glénard. Dès 1852, il réussit à livrer au commerce, au prix de 2 fr. le kilog, la benzine que Collus, pharmacien à Paris, vendait 12 fr. Il lui suffit pour cela, de rectifier le goudron de houille comme l'avait fait en Angleterre Mannfield dès 1847. Peu de temps après, Perkin découvrit la première couleur d'aniline par l'action du bichromate sur l'aniline. Monnet dès 1857, prépara industriellement ce violet en remplaçant le bichromate par le bioxyde de manganèse ; ce fut l'harmaléine.

Associé à M. Dury, il fabriqua la fuchsine par le procédé de Gerber-Keller au nitrate de mercure. C'est à cette époque qu'il breveta, avec son associé, une méthode générale de la précipitation des couleurs d'aniline par le sel marin, pour les séparer de leurs dissolutions aqueuses (B. F. 40437 du 2 avril 1859) cette méthode reçut une application générale et est toujours employée en grand dans l'industrie des couleurs artificielles.

Le célèbre procès de la fuchsine qui monopolisa ce produit au profit de MM. Renard frères et Franc, obligea MM. Monnet et Dury, à transporter leur fabrication à la Plaine près Genève en Suisse. Puis en 1860, M. Monnet devint directeur de la société « La Fuchsine », qui avait été fondée par MM. Renard et Franc sous les auspices du Crédit Lyonnais et exploita d'abord, le brevet VERGUIN (B. F. 40.635 du 8 avril 1859) (oxydation de l'aniline par le bichlorure d'étain) puis le brevet GIRARD et DE LAIRE (B. F. 44.958 du 1er mai 1860) (oxydation de l'aniline par l'acide arsénique).

En 1862, MM. Monnet et Dury brevetèrent la préparation de bleu de rosaniline avec l'emploi d'un sel organique de cette base.

En 1868, la Société *La Fuchsine*, malgré les bénéfices énormes qu'elle avait réalisés fut liquidée. M. P. Monnet retourna à la Plaine où il fabriqua divers colorants et en particulier le vert lumière, en remplaçant le nitrate de méthyle, corps éminemment explosif, par du chlorure de méthyle.

En collaboration avec M. F. Reverdin, il déposa sur cette réaction, un pli cacheté à l'Académie des Sciences, le 30 novembre 1874.

La préparation du chlorure d'éthyle suivit celle de son homologue inférieur.

En 1879, il publia en collaboration avec MM. F. Reverding et E. Nolting diverses notes sur les matières colorantes et leurs matières premières. (*Moniteur scientifique* 1879, p. 209, 216, 439, 441).

En 1882, les droits appliqués sur les couleurs d'aniline, à leur entrée en France obligea M. Monnet à créer une usine à Saint-Fons qui fonctionna conjointement avec celle de la Plaine.

Il s'associa peu de temps après avec MM. Gilliard et Cartier de Lyon, et la maison devint : Gilliard, Monnet et Cartier. Cette nouvelle raison sociale breveta, en 1889 (D. R. P. 52.139) diverses couleurs soufrées des phtaléines et en particulier de la cyanine et de la phloxine qui avaient été obtenues par Monnet précédemment.

En 1891, la même société breveta la préparation de nouvelles couleurs, les anisolines (B. F. 216407, 28 sept. 1891) ; Monnet publia une étude sur ces corps, l'année suivante (*Bul. Soc. Chimique*, 1892, p. 523).

La Société Gilliard, Monnet et Cartier se transforma peu de temps après en *Société chimique des Usines du Rhône* qui eut des fortunes diverses ; elle parvint cependant à surmonter les difficultés qui l'assaillirent et elle est maintenant dans une situation très prospère ; mais le grand âge de M. Monnet lui avait fait abandonner l'industrie avant cette heureuse période. On ne peut donc pas dire que la longue carrière, toute de travail, de M. Monnet, fut, pour les diverses sociétés qu'il dirigea, toujours fructueuses, mais on doit rendre justice à la hardiesse et à l'intrépidité avec laquelle il se lança dans la préparation des nouvelles couleurs et de leur matières premières, sans oublier beaucoup d'autres produits chimiques organiques. Il semble qu'il manqua à ses efforts de remarquable inventeur industriel, un sens commercial qui eût du transformer en succès complet les découvertes intéressantes de tant de procédés pratiques, dont quelques-uns ont conservé toute leur importance.

Après CHARLES LAUTH, disparaît, avec P. MONNET l'un des pionniers qui firent beaucoup pour le développement de l'industrie des matières colorantes artificielles : aussi, nous saluons, avec respect son souvenir en rendant hommage à sa longue carrière de travail.

LÉON LEFÈVRE.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE

Lille. — Imp. G. SAUTAI

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 222. — Tome XVIII — 1er Août 1914

SUR L'ÉTAT ACTUEL DE LA CHIMIE DE L'ANTHRAQUINONE (1)

par M. Robert E. SCHMIDT.

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

Permettez-moi d'abord de présenter à M. le Président et au Conseil de la Société chimique mes remerciements très sincères pour le grand honneur qu'ils ont bien voulu me faire en me priant de parler devant vous d'un chapitre de la chimie des matières colorantes auquel j'ai voué une grande partie de ma carrière industrielle. En donnant suite à cette invitation, je sollicite votre indulgence. Dans le temps dont je puis disposer, il ne me sera pas possible de vous faire un aperçu complet et documenté du vaste chapitre que comprend le titre donné à cette conférence, mais j'espère pouvoir intéresser du moins ceux qui ne se sont pas encore occupés spécialement de cette partie de la chimie organique.

L'anthraquinone est un des chromogènes les plus remarquables. Parmi les matières colorantes les plus anciennes, celles de la garance et d'autres plantes sont des dérivés de l'anthraquinone, et la première synthèse d'une matière colorante naturelle a été celle du principe colorant le plus important de la garance, de l'alizarine.

Les recherches qui ont été faites dans la série de l'anthraquinone à la suite de la synthèse mémorable de Graebe et Liebermann n'ont produit pendant une vingtaine d'années qu'un nombre très restreint de nouvelles matières colorantes. C'étaient outre l'alizarine : la flavopurpurine, l'anthrapurpurine, l'alizarine sulfonée, la β-nitroalizarine et le bleu d'alizarine. On peut y ajouter la purpurine synthétique, mais qui n'a jamais joué un rôle dans l'industrie tinctoriale et l'anthragallol (brun d'anthracène), qui est un dérivé de l'anthraquinone mais qui se prépare d'autre façon, par condensation de l'acide benzoïque avec l'acide gallique. Hors la purpurine synthétique, tous ces colorants ont une grande valeur technique pour la teinture et l'impression et ont fait naître une industrie très importante.

La récolte paraissait épuisée, lorsque, il y a 25 ans environ, la chimie des dérivés de l'anthraquinone prit subitement un essor merveilleux et inattendu. Cette période date de la découverte de nombreuses polyoxyanthraquinones, d'aminopolyoxyanthraquinones, etc., comme, par exemple, l'alizarine bordeaux, les alizarines cyanines, les bleus d'anthracène, le vert d'alizarine, auxquelles vinrent s'ajouter peu à peu une longue série de nouveaux colorants qui, au point de vue tinctorial, présentent un intérêt tout particulier. Si jusque là, toutes les matières colorantes dérivées de l'anthraquinone étaient des colorants teignant sur mordants, à tel point qu'on était arrivé à établir une règle relative à la faculté des oxyanthraquinones de teindre sur mordants et qu'on était même sur le point, par une généralisation imprudente, d'admettre que hors des corps satisfaisant à cette règle, d'autres colorants de la série de l'anthraquinone étaient exclus, on obtint alors un grand nombre de matières colorantes qui pouvaient être appliquées sans aucun mordant. Ce sont des colorants qui teignent la laine non mordancée, simplement en bain acide et qui, en partie, ont la propriété de donner des teintes tout à fait unies, même dans des conditions difficiles, ce sont enfin des

(1). Conférence faite le 6 décembre 1913 à la Société chimique de France (*Bulletin*, juin 1914).

colorants qui peuvent servir directement comme pigment, à la façon de l'outremer.

Ces colorants comprennent toutes les nuances du spectre solaire, jaune, orange, rouge, violet, bleu et vert. Ils se distinguent tous par une solidité hors ligne, et ce sont ces colorants qui principalement ont favorisé le mouvement qui s'est produit ces dernières années en faveur des couleurs solides et grand teint, mouvement qui est déjà très accentué en Allemagne, en Angleterre, aux Etats-Unis, mais malheureusement encore bien moins en France.

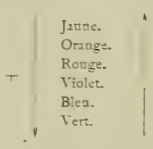
Ce développement industriel eût été impossible si, en même temps, ce domaine n'avait pas été étudié d'une façon très intense au point de vue scientifique dans les laboratoires des fabriques de matières colorantes artificielles, car c'est toujours le travail scientifique au laboratoire qui est l'âme de l'industrie florissante des matières colorantes. Aussi, dans le courant des vingt dernières années, on a préparé un nombre très grand — il se chiffre par milliers — de dérivés de l'anthraquinone les plus variés, en employant des méthodes qui, en partie, sont spéciales à cette série.

On est arrivé ainsi à pouvoir formuler certaines règles relatives à la couleur des dérivés de substitution de l'anthraquinone. Ceci sera le premier objet de ma communication auquel je ferai suivre un aperçu des principales méthodes servant à la préparation de ces corps.

Le temps qui m'est donné étant très limité, je me bornerai aux dérivés de simple substitution. Je ne m'occuperai pas des dérivés compliqués qui contiennent deux ou plusieurs noyaux d'anthraquinone soudés ensemble d'une façon quelconque, je ne parlerai non plus des produits de condensation intermoléculaire qui se produisent aux dépens de l'oxygène des groupes cétoniques de l'anthraquinone. Un exposé, même succinct, de ces dérivés compliqués remplirait à lui seul le cadre d'une conférence.

L'anthraquinone est, comme vous le savez, une substance qui, à l'état pur, est faiblement colorée en jaune. Des cristaux d'une certaine épaisseur sont jaune soufre, mais à l'état de division très fine, comme on l'obtient, par exemple, en versant une solution d'anthraquinone dans de l'acide sulfurique concentré dans de l'eau, c'est une matière presque incolore, c'est-à-dire que, dans ce cas, comme cette expérience nous le montre, on a un précipité blanc.

En parlant de la couleur des dérivés de l'anthraquinone, j'entends par cela la couleur propre des substances, qu'on peut juger le mieux en examinant les corps à l'état de division très fine ou dans leur solution dans des dissolvants neutres. En outre je me servirai de quelques expressions triviales, mais d'un usage courant. Si, par exemple, à la suite d'une substitution quelconque, la couleur vire de jaune à rouge ou de rouge à violet, on dit que la coloration « s'approfondit » et, dans le sens, inverse, que la couleur « s'éclaircit ». On peut ainsi parler d'un changement de la couleur en sens positif ou négatif, d'après le schéma suivant :

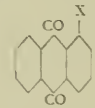


En substituant dans l'anthraquinone un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux, on observe un changement de la couleur plus ou moins prononcé qui peut aller jusqu'au vert.

La couleur d'un dérivé de l'anthraquinone dépend :

1° De la nature du radical substituant ;

2° Du nombre et de la position de ces radicaux. Considérons d'abord le cas le plus simple, les dérivés mono-substitués en position α du type :

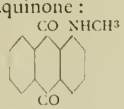


Les halogènes n'ont aucune influence appréciable, cependant le dérivé bromé est un peu plus jaunâtre que le dérivé chloré. Il en est de même pour le groupe nitro : l'α-nitroanthraquinone finement divisée est presque blanche comme l'anthraquinone même. Par contre, l'effet de radicaux à fonction acide ou basique, c'est-à-dire de radicaux auxochromes est très prononcé. L'α-oxyanthraquinone, même en division très fine, est colorée en jaune intense. Mais l'effet des groupes OH est paralysé par éthérification : l'α-méthoxyanthraquinone et l'α-phénoxyanthraquinone sont des corps presque incolores ou blancs. Il en est de même pour l'acidylation comme l'introduction des groupes acétyle, benzoyle, etc..., qui également influence la couleur des oxyanthraquinones en sens négatif.

Le groupe SH a un effet analogue au groupe hydroxyle, mais un peu plus intense : l'α-mercaptoanthraquinone est d'un jaune plus foncé que l'α-oxyanthraquinone.

Le groupe amino a une action encore plus prononcée. Tandis que l'α-oxyanthraquinone est jaune, l'α-aminoanthraquinone possède une couleur rouge brique intense. Si l'hydrogène du groupe NH^2 est substitué par un radical alcoyle ou aryle,

la coloration s'approfondit encore davantage. L'α-méthylaminoanthraquinone :



est rouge bleuâtre, la phénylaminoanthraquinone est rouge violacé.

En introduisant par contre dans le groupe NH^2 un radical acide, la couleur est influencée en sens négatif. L'acétyl-α-aminoanthraquinone est jaune clair, la benzoylaminoanthraquinone est jaune citron.

En résumé, les substituants dont nous venons de parler se rangent d'après la série suivante :

NO^2, Cl, Br OH, SH, NH^2, $NHCH^3$, NHC^6H^5

Quant à l'influence de la position des substituants, on a, pour les dérivés monosubstitués, la règle géuérale que les dérivés α ont une couleur plus intense que les dérivés β. L'α-chloranthraquinone a, par exemple, une couleur jaunâtre, tandis que la β-chloranthraquinone est blanche. L'α-oxyanthraquinone est d'un jaune sensiblement plus rougeâtre que le dérivé β, et la différence est de même ordre pour les dérivés amino, alcoylamino et arylamino.

Les phénomènes sont sensiblement plus variés pour les dérivés disubstitués. Ici, c'est non seulement le nombre des substituants, mais surtout leur position relative qui joue un rôle essentiel. Parmi les dérivés substitués, nous rencontrons déjà un bon nombre de matières colorantes très importantes.

Les dérivés dihalogénés et dinitrés ne présentant aucun intérêt au point de vue de la couleur qui est la même ou à peine plus intense que celle des dérivés mono.

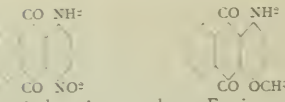
Les dérivés dihydroxylés sont plus intéressants (l'alizarine est du nombre). Ils présentent surtout des différences très grandes en solution alcaline ou sous forme de leurs laques avec des oxydes métalliques, comme l'alumine, les oxydes de fer et de chrome. Mais ceci est un chapitre spécial assez compliqué que je ne veux pas toucher aujourd'hui. Néanmoins, même la couleur propre des dioxyanthraquinones présente des différences bien marquées. Ce sont les dérivés β qui sont le moins colorés : 2.3, 2.6, 2.7. Puis viennent les dérivés 1.5 et 1.8, ensuite les dérivés 1.2, 1.3, 1.6, 1.7. Mais le dérivé à la couleur la plus foncée, c'est la quinizarine qui a les hydroxyles en position para (1.4), dont nous verrons l'importance tout à l'heure. La quinizarine est d'une couleur rouge minium, tandis que l'hystazarine (2.3) est jaune clair.

L'influence de la position para est particulièrement accentuée chez les diaminoanthraquinones et leurs dérivés alcoylés et arylés. Les diaminoanthraquinones 1.3, 1.5, 1.8, 2.6, 2.7 ont une couleur rouge jaunâtre à rouge brique, la diaminoanthraquinone 1.2 est rouge bleuâtre, tandis que la paradiaminoanthraquinone (1.4) est colorée en violet intense. En substituant l'hydrogène du groupe amino par un radical alcoyle, la couleur vire fortement, en sens positif, vers le bleu et le vert. Les diméthyldiaminoanthraquinones 1.5 et 1.8 sont rouge bleuâtre, la para-diméthyldiaminoanthraquinone (1.4) est d'un bleu verdâtre très pur. L'effet est encore plus prononcé, si, au lieu d'un groupe alcoyle, on introduit un radical aryle. Les diphényldiaminoanthraquinones 1.5 et 1.8 sont violettes, tandis que le dérivé para (1.4) est vert.

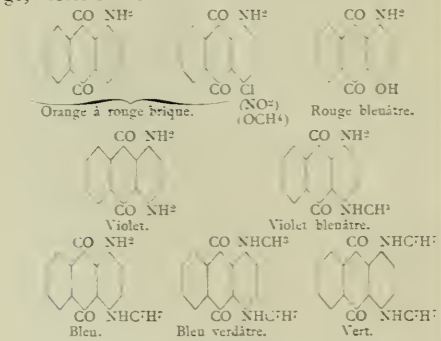
Comme nous l'avons déjà dit, l'introduction d'un groupe acidylé modifie la couleur des monoaminoanthraquinones en sens négatif. Il en est de même pour les diaminoanthraquinones. La diaminoanthraquinone 1.5, par exemple, est rouge brique, la dibenzoyl-diaminoanthraquinone 1.5 par contre est jaune. La diaminoanthraquinone 1.4 est violette, son dérivé dibenzoylé est rouge.

Cet effet « négatif » est accompagné d'un effet très curieux et fort important au point de vue pratique. Nous avons observé, il y a quelques années, que beaucoup de ces dérivés acidylés des aminoanthraquinones sont, contrairement aux aminoanthraquinones mêmes ou amino-anthraquinones alcoylées et arylées, des colorants pour cuve excellents. C'est ainsi que, par exemple, la diaminoanthraquinone 1.5 dibenzoylée teint sur cuve le coton en nuances jaunes, intenses, très solides (jaune algol R du commerce), tandis que la diaminoanthraquinone 1.4 dibenzoylée produit des nuances rouges pour ainsi dire indestructibles à la lumière (rouge algol 5 G). Le nombre des colorants pour cuve appartenant à la série des aminoanthraquinones acidylées qui se trouvent dans le commerce est déjà très respectable. On y trouve presque toutes les nuances : jaune, orange, rouge, violet, bleu, vert et noir.

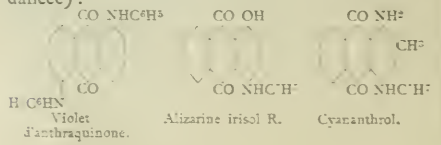
Après cette parenthèse, revenons à notre thème. Si, dans les anthraquinones disubstituées, les substituants sont différents, on peut, d'après ce qui précède, conclure assez exactement sur la nuance qu'on obtiendra. Prenons, par exemple, l'α-aminoanthraquinone et introduisons en position para un substituant quelconque. D'après ce que nous avons vu précédemment, on peut s'attendre à ce que les halogènes, les groupes nitro et méthoxyle n'exercent aucun effet sensible. En effet, les corps :

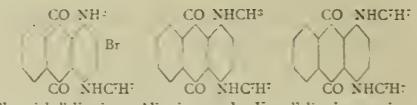


ont à peu près la même couleur. En introduisant en position para un groupe hydroxyle, on obtiendra un corps qui sera plus bleuâtre que l'α-aminoanthraquinone, mais moins bleuâtre que la diaminoanthraquinone 1.4, ce qui correspond à l'influence sur la couleur des groupes OH et NH^2 monosubstitués en position α. Par contre, si on introduit un groupe alcoylamino, on aura un corps plus verdâtre que la diaminoanthraquinone 1.4, ce changement sera plus accentué dans le sens positif, si au lieu d'un groupe alcoylamino, on introduit un groupe arylamino. Il le sera encore davantage, si dans le second groupe amino, on introduit des groupes alcoyle ou aryle. On a donc en partant de l'α-aminoanthraquinone la série suivante, commençant par l'orange et se terminant par le vert et comprenant toutes les nuances intermédiaires rouge, violet et bleu :

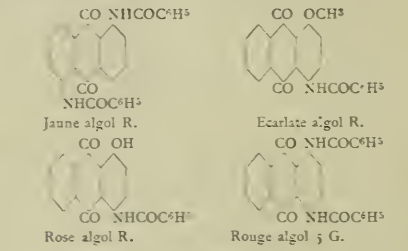


On peut, dans ce cas, énoncer le principe que la nuance est le résultat additif des deux substituants. Je pourrais multiplier les exemples de ce genre, par exemple, en partant de l'α-oxyanthraquinone, mais je suppose que ce que je vous ai expliqué suffira à vous faire comprendre la règle et à vous démontrer quelle grande variété de nuances on obtient déjà avec les dérivés disubstitués. Comme je vous l'ai déjà indiqué, beaucoup de ces dérivés disubstitués sont des colorants importants qui se trouvent dans le commerce. Comme par exemple je cite les suivants (les produits commerciaux étant des acides sulfoniques teignant la laine non mordancée) :

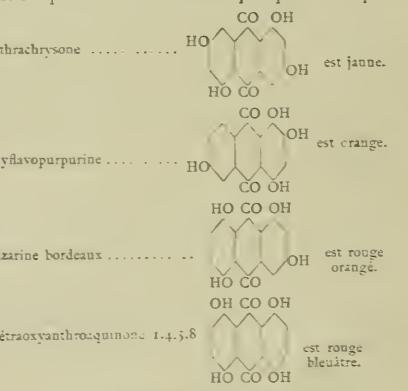




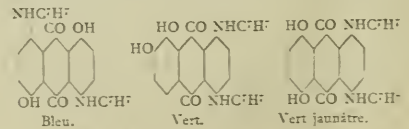
On peut y ajouter les colorants pour cuve suivants :



Le temps ne nous permet pas d'entrer en détail sur les phénomènes qui se présentent chez les dérivés tri-et polysubstitués. Je me bornerai à quelques courtes remarques. Chez les dérivés polysubstitués, il y a les mêmes règles fondamentales que pour les dérivés mono et disubstitués et, par l'application de ces règles, on peut, pour un corps dont la constitution est connue, fixer à l'avance sa nuance avec une probabilité très grande. La nuance change en sens positif par l'accumulation des groupes auxochromes en position α et surtout en position para. Il suffit de citer quelques exemples :



Les trois dioxyditoluidoanthraquinones isomères suivantes sont également un exemple instructif au point de vue de la coloration :



(Alizarine viridine du commerce.)

Des corps tétrasubstitués particulièrement intéressants sont :

La paradiaminoanthrarufine.....

Le paradiaminochrysazine.....

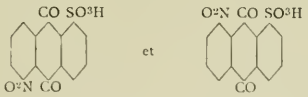
Ce sont des substances bleues, dont les acides sulfoniques teignent la laine en nuance bleue très pure, solide à l'air. Ils se trouvent dans le commerce sous le nom d' « alizarine saphirol ».

J'arrive maintenant à la seconde partie de ma conférence, qui traitera des méthodes employées pour l'introduction des différents radicaux dans le noyau de l'anthraquinone. Ici également, je me bornerai aux méthodes les plus importantes en m'arrêtant particulièrement à celles qui sont spéciales à l'anthraquinone et à ses dérivés.

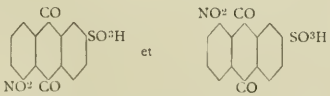
1° *Introduction du groupe nitro*

Elle se fait d'après les méthodes classiques. En traitant l'anthraquinone par de l'acide nitrique très fort ou bien par un mélange d'acide sulfurique et nitrique, on obtient d'abord, sous certaines précautions, l'α-nitroanthraquinone et, par une action plus énergique, les dinitro-anthraquinones 1.5 et 1.8 en proportion à peu près égale. A côté de ces dérivés, α, il se forme en quantités très restreintes des dérivés β et α β, par exemple, les dinitroanthraquinones 1.6, 1.7, 2.6 et 2.7.

Le groupe nitro entre donc de préférence en position α. Il en est de même pour la nitration des acides anthraquinones-sulfoniques. En nitrant l'acide anthraquinone-α-sulfonique on obtient les deux isomères :



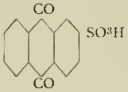
en partant de l'acide anthraquinone β-sulfonique, on obtient :



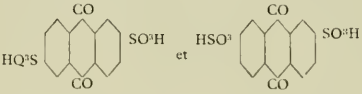
Je ne m'arrêterai pas à la nitration des oxy et aminoanthraquinones qui réagissent beaucoup plus facilement que l'anthraquinone même et où on observe souvent des réactions secondaires comme dans la série benzénique, réactions qu'on évite également en éthérifiant ou acidylant le groupe OH ou en acidylant le groupe NH^2.

2° *Introduction de groupes sulfoniques*

C'est un fait bien connu que l'anthraquinone n'est guère attaquée par l'acide sulfurique concentré (66° B°) et qu'on emploie cette propriété pour la purification industrielle de l'anthraquinone. Pour la sulfoner convenablement, il faut employer de l'acide sulfurique fumant à des températures au delà de 100°. On obtient ainsi des acides β-sulfoniques, savoir l'acide β-monosulfonique :

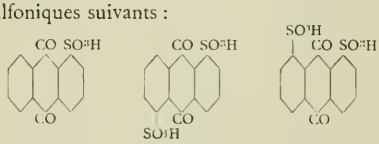


et les acides disulfoniques 2.6 et 2.7 :



Ces acides β-sulfoniques sont, comme vous le savez, la base de la fabrication de l'alizarine artificielle (alizarine, flavopurpurine et anthrapurpurine).

Or, c'est un fait sûrement des plus intéressants de la chimie de l'anthraquinone d'avoir découvert, après qu'on avait fabriqué pendant plus de trente ans des quantités énormes de ces acides β-sulfoniques, que, si la sulfonation était effectuée en présence de mercure, en quantités même minimes, les groupes sulfo n'entrent pas en position β, mais en position α. On obtient ainsi aisément les acides α-sulfoniques suivants :



à côté de quantités tout à fait inférieures d'acides α-β sulfoniques.

Cette découverte, due non à la casse d'un thermomètre, mais en dernier lieu à l'exploitation d'un nouveau gisement de pyrite, est non seulement très intéressant au point de vue scientifique, mais elle a aussi été d'une importance capitale au point de vue industriel. Jusque là, on n'avait, pour préparer les dérivés α qui donnent naissance à tant de matières colorantes précieuses, que les α-nitroanthraquinones comme point de départ, qu'on convertissait d'après les méthodes classiques en dérivés aminés, hydroxylés et halogénés, tandis que maintenant, par des procédés que nous allons connaître tout à l'heure, on se sert des acides α-sulfoniques bien meilleur marché.

3° *Introduction des halogènes*

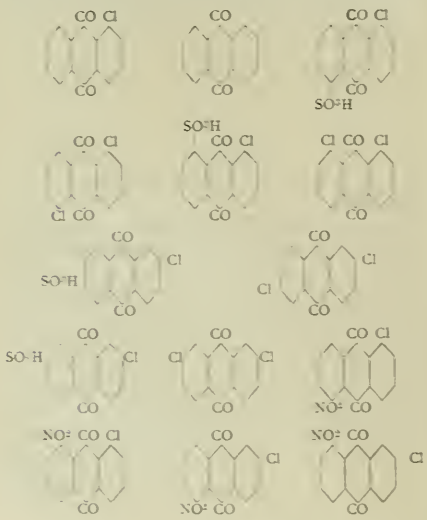
L'iode ne jouant aucun rôle au point de vue technique, je ne parlerai que de l'introduction du

chlore et du brome. Elle se fait facilement dans les dérivés hydroxylés et aminés de l'anthraquinone, en employant les méthodes et les précautions classiques; et aussi la substitution de groupes sulfoniques de beaucoup d'oxyanthraquinones et aminoanthraquinones sulfonées par les halogènes a ses analogues dans la série benzénique.

Mais l'anthraquinone même est beaucoup plus réfractaire. Les anciens procédés de Graebe et Liebermann, consistant à chauffer dans des tubes scellés de l'anthraquinone avec du brome à haute température, ou à oxyder des dérivés polyhalogénés de l'anthracène, n'ont aucun intérêt au point de vue industriel.

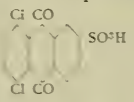
Or, par un procédé qui, peut-être à cause de sa simplicité, n'a été découvert que depuis dix ans à peine, on arrive facilement à des dérivés halogénés d'une constitution déterminée en traitant en solution aqueuse diluée les acides sulfoniques ou nitrosulfoniques par du chlore ou du brome à l'état naissant, par exemple, avec un mélange de chlorate de soude et d'acide chlorhydrique. En opérant convenablement, on obtient les dérivés halogénés à l'état chimiquement pur en quantité presque théorique. Chez les acides disulfoniques, la substitution se fait successivement en deux phases.

En partant des acides sulfoniques et nitro-sulfoniques dont nous avons donné les formules plus haut, on arrive ainsi aux dérivés chlorés suivants :

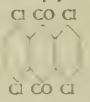


Ces dérivés chlorés peuvent être soit nitrés, soit sulfonés et, dans les nouveaux acides sulfoniques, le groupe sulfo peut de nouveau être remplacé par de l'halogène. Vous voyez à quel grand nombre de dérivés on peut ainsi arriver, sans grandes difficultés.

Un fait qui mérite d'être signalé est qu'on peut aussi introduire du chlore dans l'anthraquinone même et certains de ses acides sulfoniques en faisant passer à une température élevée un courant de chlore dans leur solution dans l'acide sulfurique *fumant*. Avec l'acide anthraquinone β-monosulfonique, on obtient ainsi le corps suivant :



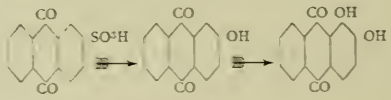
Avec l'anthraquinone même, on obtient la tétrachloro-anthraquinone 1.4.5.8 :



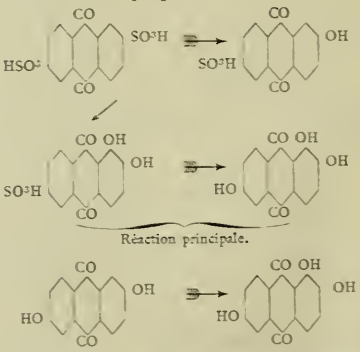
4° *Introduction du groupe hydroxyle*

Vous connaissez la réaction classique qui consiste à chauffer les acides anthraquinones β-sulfoniques avec de la soude caustique. Vous savez également que cette réaction n'est pas nette, en ce sens que, conjointement à la substitution du groupe sulfo par de l'hydroxyle, il y a introduction directe d'un second groupe hydroxyle, aux dépens d'un groupe cétonique qui est réduit, réduction qui est paralysée par l'accès de l'oxygène de l'air ou par l'addition de chlorate de potasse.

La formation de l'alizarine artificielle se fait donc d'après le schéma :



et celle de la flavo-purpurine :



C'est le premier exemple, constaté peu de temps après la synthèse de l'alizarine artificielle, d'intro-

duction directe du groupe hydroxyle dans le noyau de l'anthraquinone. Depuis, comme nous le saurons tout à l'heure, on a trouvé un certain nombre d'autres méthodes, en partie très importantes au point de vue technique, pour « hydroxyler » directement l'anthraquinone et ses dérivés. On peut dire que cette « oxydation directe » est une spécialité de la chimie de l'anthraquinone.

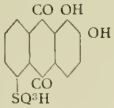
On peut transformer les acides sulfoniques en oxyanthraquinones correspondantes d'une façon très nette et sans oxydation aucune, si, au lieu de chauffer les acides sulfoniques avec des alcalis caustiques on les chauffe sous pression avec des alcalis terreux, par exemple du lait de chaux. Cette méthode est très importante pour les acides anthraquinone-α-sulfoniques et permet de préparer ainsi à bon marché et en état très pur :

L'érythro-oxyanthraquinone.....

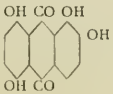
L'anthrarufine .....

La chrysazine.....

En cherchant une autre méthode pour préparer l'acide dioxyanthraquinone-sulfonique.



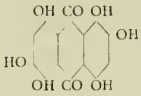
qui se forme, comme produit intermédiaire dans la fabrication de la flavopurpurine et qui présentait un certain intérêt, j'ai étudié la sulfonation de l'alizarine sous différentes conditions et ai obtenu entre autres par une sulfonation plus énergique, deux acides disulfoniques de l'alizarine. C'est au cours de ces recherches que j'ai observé une réaction très remarquable en traitant l'alizarine par un grand excès (10 à 20 parties) d'acide sulfurique fumant très fort (70-80 °/₀ de SO^3 libre) à des températures relativement basses (20-40°). Contre toute prévision, il ne se produit sous ces conditions aucune sulfonation, mais une introduction très nette de deux groupes hydroxyles et on obtient ainsi, avec des rendements pour ainsi dire théoriques la tétraoxyanthraquinone 1.2.4.8 :



identique avec la quinalizarine que Liebermann et Wence avaient découverte quelques années auparavant par condensation de l'acide hémipinique avec l'acide opianique. Cette tétraoxyanthraquinone se trouve dans le commerce sous le nom « d'alizarine bordeaux » ; sur mordants d'alumine, elle donne des nuances bordeaux très corsées, sur mordants de chrome des nuances bleu ardoise.

L'alizarine bordeaux ne se trouve pas comme telle dans le produit de la réaction, mais comme éther sulfurique qui doit être saponifié subséquemment.

Mais la réaction ne s'arrête pas à la tétraoxyanthraquinone. En laissant réagir plus longtemps, pendant des semaines, on arrive finalement à l'hexaoxyanthraquinone 1.2.4.5.6.8

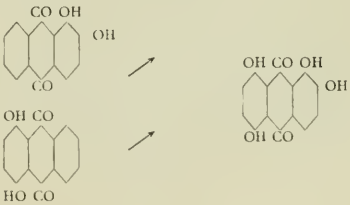


Cette réaction, introduction directe de groupes hydroxyles par l'action d'un excès d'acide sulfurique très fort à température ordinaire, est applicable à toutes les oxyanthraquinones qui ont au moins un hydroxyle en position ortho, donc à tous les dérivés de l'érythrooxynthraquinone et à celle-ci même.

Les observations qu'on a faites sont très intéressantes, mais il n'a pas encore été possible d'établir une règle générale au sujet de l'ordre et de la vitesse d'après lesquels se fait l'introduction des hydroxyles, ce qui du reste n'est pas malheureux, car une fois que toute la chimie sera mise en règles, le travail au laboratoire cessera d'être intéressant.

Je cite quelques exemples :

L'alizarine donne, comme nous venons de le voir, la quinalizarine (tétraoxyanthraquinone 1.2.4.8). Or, on arrive au même résultat, et d'une façon tout aussi nette, en remplaçant l'alizarine par la quinizarine. Dans le premier cas, deux hydroxyles sont introduits en position para, dans le second cas, en position ortho :

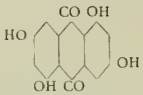


Mais il ne faut pas croire que cette tétraoxyanthraquinone soit un terme préféré.

L'érythrooxyanthraquinone donne assez rapidement l'anthrarufine

qui, de son côté, est transformée, mais très lentement, en hexaoxyanthraquinone 1.2.4.5.6.8. Par contre, l'isomère de l'anthrarufine, la chrysazine, est transformée très rapidement, dans le courant de quelques jours, d'une façon tout à fait quantitative, en la même hexaoxyanthraquinone

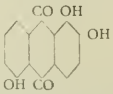
Cette hexaoxyanthraquinone se forme *presque instantanément* si on introduit dans de l'acide sulfurique fumant très fort l'anthrachrysone



tandis que, comme il a été dit précédemment, la transformation de la quinalizarine, isomère de l'anthrachrysone, en hexaoxyanthraquinone exige, pour être complète, des semaines et des mois.

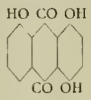
Si, dans ces réactions, on opère en présence d'acide borique, c'est-à-dire si on emploie un acide fumant dans lequel on a dissout préalablement de l'acide borique, l'oxydation est retardée d'une façon toute singulière ; dans certains cas, avec des quantités d'acide borique suffisantes, elle est même atténuée complètement, quoique la teneur et l'excès d'anhydride sulfurique ne soient guère diminués par l'addition d'acide borique. Il faut s'expliquer ce phénomène par la formation d'éthers boriques des oxyanthraquinones qui ne réagissent que très difficilement. Nous connaitrons du reste encore des cas analogues.

Cette observation a conduit à des procédés très simples pour les préparations de certains oxyanthraquinones qui, sans cela, ne peuvent être obtenues que par des procédés bien plus compliqués. Dans certains cas, on arrive, en choisissant la dose convenable d'acide borique, à ne pousser l'introduction de groupes hydroxyles que jusqu'à un certain degré intermédiaire et de l'y maintenir. Avec l'alizarine on peut ainsi obtenir d'une façon nette et quantitative la trioxyanthraquinone 1.2.5 :



qui se trouve dans le commerce sous le nom d'« alizarine-bordeaux brillante R ».

Tandis que la chrysazine est transformée par l'acide sulfurique fumant à 80 °/₀ de SO^3 très rapidement en hexaoxyanthraquinone, on arrive facilement en opérant en présence d'une certaine quantité d'acide borique, à préparer d'une façon économique la trioxyanthraquinone 1.4.8 :



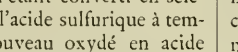
Enfin on a encore observé qu'on pouvait introduire des groupes hydroxyles dans l'anthraquinone non seulement en partant des oxyanthraquinones, mais de l'anthraquinone même. Seulement, dans ce cas, il faut employer l'anhydride sulfurique pur, à environ 100 °/₀, ce qui en pratique ne présente aucune difficulté. L'anthraquinone est ainsi convertie en hexaoxyanthraquinone 1.2.4.5.6.8, mais les rendements laissent à désirer.

Avant de quitter ce chapitre, je ne veux pas manquer de rappeler que, simultanément et indépendamment de mes propres recherches que je viens d'esquisser, M. René Bohn avait étudié l'action de l'acide sulfurique fumant très fort sur le bleu d'alizarine et y avait également constaté l'introduction de groupes hydroxyle.

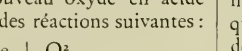
Les oxydations, c'est-à-dire l'introduction d'hydroxyle, dont je viens de parler, s'effectuent, je le répète, *à une température relativement basse, avec un grand excès d'acide sulfurique fumant très fort*. Or, on peut aussi hydroxyler un grand nombre d'oxy-anthraquinones par de l'acide sulfurique concentré ordinaire (66 B°), mais, dans ce cas, il faut opérer *à une température élevée*, par exemple, à 160-200°. L'alizarine bordeaux (quinalizarine) est ainsi transformée en l'hexaoxyanthraquinone 1.2, 4.5. 6.8 qui nous est déjà bien connue. A côté de celle-ci, il se forme en petites proportions l'hexaoxyanthraquinones isomère 1.2. 4.5. 7.8.

A l'étude de cette réaction, se présente une observation très intéressante. Quelquefois l'oxydation se faisait d'une façon très lente et exigeait un temps trois ou quatre fois plus long qu'à l'ordinaire, d'autres fois la marche des opérations devenait de nouveau normale ou même elle était plus rapide. On constata bientôt que ces irrégularités coïncidaient avec la provenance de l'acide sulfurique technique employé. Il n'y avait donc aucun doute que certaines impuretés de l'acide sulfurique devaient avoir une grande influence sur la marche de la réaction, soit en l'activant, soit en la retardant. J'ai constaté que c'est la première hypothèse qui était juste. En employant de l'acide sulfurique le plus pur possible, l'oxydation est pour ainsi dire nulle, tandis qu'en ajoutant à cet acide des traces

de *sélénium* — une des impuretés qui se trouvent fréquemment dans l'acide sulfurique technique et que j'ai aussi décelée ensuite dans les acides « actifs » employés en ce temps — je dis qu'en ajoutant à l'acide sulfurique pur des traces de sélénium, l'oxydation se fait avec une rapidité étonnante. C'est donc le sélénium qui en réalité provoque l'oxydation, et, agissant déjà en quantité tout à fait minime, c'est une action soi-disant catalyptique qui, dans ce cas, s'explique très facilement. En effet, l'acide sélénieux est pour les oxyanthraquinones un oxydant très puissant, à la façon du bioxyde de manganèse, dont je parlerai tout à l'heure. Il cède facilement son oxygène en étant converti en sélénium qui, de son côté, par l'acide sulfurique à température élevée, est de nouveau oxydé en acide sélénieux. On a par suite des réactions suivantes :



$$SeO^2 = Se + O^2$$



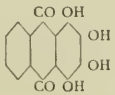
$$Se + 2SO^3 = SeO^2 + 2SO^2$$

C'est donc un exemple typique d'un catalyseur fonctionnant comme véhicule de l'oxygène. Plus tard, on a découvert que le mercure agissait d'une façon analogue.

Dans certains cas, l'introduction de groupes hydroxyles par l'acide sulfurique concentré n'a lieu qu'à des températures si élevées qu'il se produit en même temps une destruction complète de la molécule de l'anthraquinone (avec formation d'acides phtalique ou oxyphtaliques). On peut obvier à cet inconvénient d'une façon aussi simple qu'élégante en ajoutant de l'acide borique qui forme avec les oxyanthraquinones des éthers boriques stables dans l'acide sulfurique aux températures les plus élevées. L'acide borique exerce ainsi une action protectrice très remarquable.

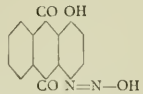
L'introduction de groupes hydroxyles dans l'anthraquinone par l'acide sulfurique concentré à haute température est d'une application très générale et n'est pas limitée seulement à l'emploi des oxyanthraquinones.

Souvent on obtient des résultats particulièrement intéressants si on ajoute une substance qui n'agit pas par action catalytique, mais comme oxydant réel, c'est-à-dire qui fournit elle-même l'oxygène nécessaire. De telles substances sont l'acide arsénique et l'acide nitreux. En chauffant, par exemple, de l'anthragallol avec de l'acide sulfurique dans lequel on a dissous du nitrite de soude et de l'acide borique, on obtient très facilement avec d'excellents rendements la tétraoxyanthraquinone 1.2.3.4.



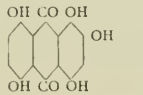
Mais la réaction la plus intéressante de ce genre, c'est la préparation de la quinizarine en chauffant l'anthraquinone dissoute dans de l'acide sulfurique concentré additionné de nitrite de soude et d'acide borique. On obtient ainsi facilement de la quinizarine relativement pure.

L'étude de cette réaction m'a amené également à la découverte d'une action catalytique très curieuse, due aussi à des irrégularités obtenues par suite de l'emploi d'acides sulfuriques de provenance différente — l'un fabriqué avec de la galène, l'autre avec de la pyrite. Avec l'acide pur, la réaction est nulle, tandis qu'avec certains acides techniques elle était très énergique. Mais la substance catalytique qui ici entre en jeu n'est pas de sélénium, c'est le mercure. Si on chauffe de l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique pur, du nitrite de soude et de l'acide borique à 180-190°, on n'observe aucun changement, mais en ajoutant quelques milligrammes d'oxyde de mercure, il se produit instantanément une réaction très énergique, même tumultueuse et en même temps la totalité presque de l'anthraquinone est convertie en quinizarine, comme je puis vous le démontrer par cette expérience. On ne connaît pas encore le mécanisme de cette réaction, j'ai seulement constaté qu'il se forme comme produit intermédiaire la diazooxyanthraquinone 1.4 :



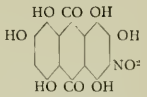
qu'on obtient également en diazotant l'amino-oxyanthraquinone 1.4, un diazo qui est si stable envers les acides, qu'on peut le faire bouillir avec du sulfurique à 60° B° (75 % H^2SO^4) sans décomposition, il faut déjà le chauffer avec de l'acide sulfurique à 66° B° pour remplacer le groupe diazo par OH. Par contre, il réagit facilement avec l'alcool en donnant de l'érythro-oxyanthraquinone. C'est une méthode très expéditive pour préparer au laboratoire en moins d'une demi-heure ce corps en partant de l'anthraquinone.

Une autre méthode très importante pour introduire des groupes OH dans la molécule de l'anthraquinone est celle découverte il y a longtemps par de Lalande qui, en traitant l'alizarine dissoute dans de l'acide sulfurique concentré par du bioxyde de manganèse, a obtenu la purpurine, la trioxyanthraquinone 1.2.4. En appliquant ce procédé à l'alizarine-bordeaux, on obtient d'abord une pentaoxyanthraquinone.



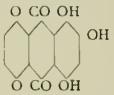
qui teint la laine mordancée au chrome en nuances bleues très solides. Par une oxydation plus prolongée, on obtient un mélange de deux hexaoxyanthraquinones 1.2.4.5.6.8 et 1.2.4.5.7.8, qui donnent sur mordant des nuances analogues à la pentaoxyanthraquinone citée. Ces polyoxyanthraquinones sont les constituants des colorants du commerce *alizarine cyanine R, R extra, WRR* et du *bleu d'anthracène WR*.

En opérant d'une façon convenable, on arrive à hydroxyler d'après cette méthode toutes les oxyanthraquinones qui dans chaque noyau benzénique contiennent au moins un groupe hydroxyle. L'acide anthraflavique (diozy 2.6) et la flavopurpurine (Tri oxy 1.2.6) donnent ainsi comme terme final l'hexaoxyanthraquinone 1.2.4.5.6.8, l'acide isoanthraflavique (dioxy 2.7) et l'anthrapurpurine (trioxy 1.2.7) donnent l'hexaoxyanthraquinone isomère 1.2.4.5.7.8. En oxydant la β-nitro-anthrapurpurine, on obtient une nitro-hexaoxyanthraquinone :



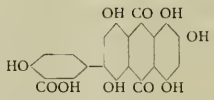
qui teint les mordants de chrome en noir bleuâtre et qui se trouve dans le commerce sous le nom de « *noir alizarine cyanine G* ».

Les polyoxyanthraquinones obtenues ainsi par oxydation à froid au moyen du bioxyde de manganèse ne se trouvent pas comme telles dans le produit de la réaction. Elles s'y trouvent sous la forme de produits intermédiaires que j'ai nommés « anthradiquinones », car, d'après leurs réactions, ces corps renferment, outre les deux groupes cétoniques de l'anthraquinone, un véritable groupe quinonique, qui se comporte, par exemple, comme le groupe quinonique de la benzoquinone. La quinone de la penta-oxyanthraquinone citée plus haut peut se formuler.

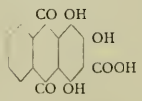


Ce sont des corps assez instables. Par l'action d'agents réducteurs mêmes faibles ils se convertissent en hydroquinones, c'est-à-dire les oxyanthraquinones correspondantes.

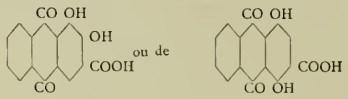
Cependant en solution sulfurique, comme on les obtient lors de leur préparation, ces anthradiquinones se condensent avec certains acides phénolcarboniques en donnant des produits très stables qui n'ont rien de commun avec les quinhydrones de la série benzénique. D'après l'analyse, une molécule d'anthraquinone est soudée directement à une molécule benzénique. L'analyse du produit de condensation de la quinone de la pentaoxyanthraquinone avec l'acide salicylique correspond à la constitution :



Tout récemment, on a employé cette méthode d'oxydation pour préparer la pseudo-purpurine, c'est-à-dire l'acide purpurine-carbonique :



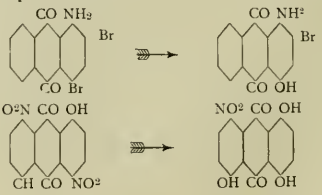
par oxydation, soit de :



un corps, qui donne une laque d'alumine très précieuse pour la peinture artistique et qui jusqu'à présent n'avait pu être obtenue que de la garance par des procédés très délicats et coûteux.

On connaît des corps analogues aux anthradiquinones qui dérivent des amino oxy et diaminoanthraquinones et qui ont le caractère de quinoneimines et quinone-diimines. Ceci me permet de vous démontrer la formation d'un de ces corps. En ajoutant à la solution jaune de la paradiaminodioxyanthraquinone dans de l'acide sulfurique un peu de bioxyde de manganèse, la solution devient bleu intense. C'est la quinone-imine, qui, par réduction, est de nouveau transformée en amino-oxyanthraquinone, soluble en jaune dans l'acide sulfurique.

Il existe encore un certain nombre d'autres méthodes pour introduire le groupe hydroxyle dans la molécule de l'anthraquinone, mais le temps ne me permet pas de m'y arrêter. Je me borne à signaler que dans des cas nombreux, on peut remplacer soit le brome, soit le groupe nitro par OH en chauffant avec de l'acide sulfurique et de l'acide borique. Par exemple :

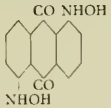


Je ne m'arrêterai pas à l'introduction du groupe SH, qui a été étudié assez minutieusement ces dernières années, le groupe SH semblant appelé à jouer un rôle pour la production de colorants de

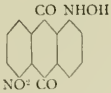
la série anthracénique. Je passe à un chapitre des plus importants.

Introduction du groupe amino

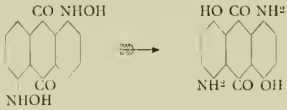
Nous avons d'abord la méthode classique consistant à traiter les dérivés nitrés par des réducteurs. En réduisant les nitro-anthraquinones par des réducteurs alcalins, on obtient les amino anthraquinones correspondantes. Les nitro-anthraquinones aussi bien que les amino-anthraquinones sont insolubles dans l'eau. Mais, en traitant les nitro-anthraquinones par des réducteurs alcalins, on observe qu'elles se dissolvent avec une couleur vert à bleu intense. C'est de cette solution que se séparent peu à peu les amino-anthraquinones sous forme de précipité cristallin rouge brique, la solution se décolorant au fur et à mesure. Je vous montre ce phénomène en réduisant ici la dinitroanthraquinone 1.5 avec une solution de chlorure stanneux dans de la soude caustique en excès. Quelle est la nature de ces solutions de couleur si intense ? J'ai résolu la question il y a une quinzaine d'années en prouvant que ce sont des dérivés hydroxylaminés relativement très stables. Pour les isoler, on n'a qu'à filtrer cette solution dans un acide dilué. L'hydroxylamine est précipitée, filtrée, lavée et cristallisée. Ce sont des corps brun rougeâtre, qui se dissolvent dans les alcalis caustiques en donnant des solutions fortement colorées. Le dérivé hydroxylaminé obtenu de la dinitroanthraquinone 1.5 par exemple, a la constitution :



mais j'ai aussi réussi à isoler des produits intermédiaires comme, par exemple :



Si on dissout ces hydroxylamines dans de l'acide sulfurique concentré et qu'on verse la solution dans de l'eau, on obtient un précipité foncé de propriétés toutes différentes de celle de l'hydroxylamine employée. Comme je puis vous le montrer avec la dihydroxylamine 1.5, le précipité qu'on obtient de la solution sulfurique ne se dissout plus dans la soude caustique en bleu verdâtre, il donne une coloration violette. En outre, ce corps ne peut plus être transformé en diaminoanthraquinone par réduction ultérieure. Il présente tous les caractères des aminooxyanthraquinones et en effet, mes recherches ont démontré que par l'action de l'acide sulfurique concentré les hydroxylamines de l'anthraquinone subissent, presque instantanément, une transformation intramoléculaire avec formation d'aminooxyanthraquinones, par exemple :

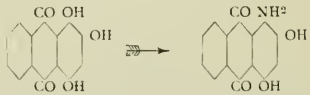


et des isomères.

La découverte de cette réaction a été à l'époque la première confirmation — dans une autre série, il est vrai — de l'hypothèse que M. Gatterman avait émise quelques semaines auparavant pour expliquer la formation du paraaminophénol par l'électrolyse du nitrobenzène en solution sulfurique.

Une autre méthode très importante pour préparer les dérivés aminés de l'anthraquinone consiste à traiter des aminoanthraquinones qui contiennent des radicaux négatifs par de l'ammoniaque. Comme radicaux négatifs pouvant servir, je cite : les halogènes, le groupe sulfo, le groupe hydroxyle, le groupe alcoyle. C'est ainsi que le procédé le plus économique pour préparer l'α- et la β-aminoanthraquinone consiste à chauffer sous pression les acides monosulfoniques α et β avec de l'ammoniaque aqueuse, avantageusement sous addition d'un agent d'oxydation pour éviter certaines réactions secondaires.

Le remplacement du groupe OH par NH^2 se fait dans beaucoup de cas avec une facilité surprenante. C'est Schützenberger qui avait déjà observé il y a bien longtemps, qu'en évaporant la purpurine avec de l'ammoniaque aqueuse, on obtient la purpurine amine :

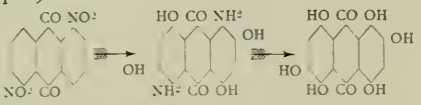


Il en est de même pour toutes les polyoxyanthraquinones, surtout celles qui contiennent le groupement de la purpurine. La réaction s'effectue déjà si on chauffe avec de l'ammoniaque diluée (5 % de NH^3) à 50-70°, souvent elle a déjà lieu à la température ordinaire. Parmi les polyoxanthraquinones aminées qui se trouvent dans le commerce, je cite les marques *alizarine cyanine RR*, *G* et *GG*.

C'est ici le moment de parler d'une réaction tout aussi intéressante au point de vue scientifique qu'importante au point de vue technique.

Depuis longtemps, on savait qu'en chauffant les nitro-anthraquinones avec de l'acide sulfurique concentré, il y a une réaction très énergique avec production de matières colorantes foncées insolubles dans l'eau. On avait aussi observé qu'on obtenait des colorants analogues, mais solubles dans l'eau, en chauffant les dinitro-anthraquinones avec de l'a-

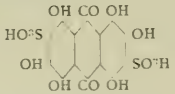
cide sulfurique fumant. Mais ces colorants, sur la constitution desquels on n'avait aucune idée, ne possédaient pas les qualités requises pour leur emploi en teinture. C'est M. René Bohn qui, le premier, a préparé des produits utilisables en éliminant, des produits solubles dont je viens de parler, les groupes sulfoniques. Du produit soluble obtenu au moyen de l'acide sulfurique fumant à 40 %, on arrivait ainsi à l'hexaoxyanthraquinone. Mais la réaction n'était pas nette. En effet, en contemplant les formules suivantes, qui peuvent résumer la réaction (en laissant de côté les groupes sulfoniques)



on arrive à la conclusion que, pour une réaction nette, il y a dans la dinitro-anthraquinone un excès d'oxygène. Il s'agissait de trouver un réducteur capable de fixer cet excès d'oxygène sans avoir d'autre action au delà.

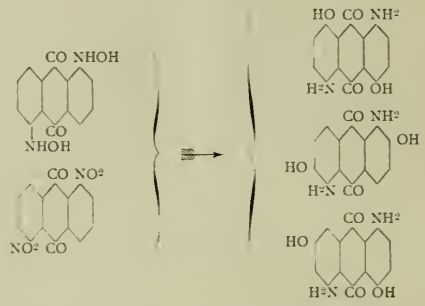
Indépendamment l'un de l'autre, M. René Bohn et moi avons trouvé que le soufre se dissout dans l'acide sulfurique fumant, selon sa teneur, avec une couleur brune à bleu verdâtre et qu'on admet dans ces solutions la présence de sesquioxyde de soufre.

En chauffant à 130° la dinitro-anthraquinone 1.5 avec de l'acide sulfurique fumant à 45 % de SO^3 en présence de soufre, on obtient très nettement et en rendements excellents l'acide hexaoxyanthraquinone-disulfonique :

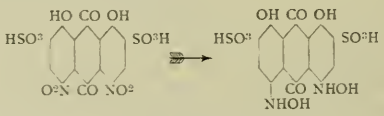


duquel on obtient par élimination des groupes sulfoniques, par exemple, en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré (66° Be), l'hexaoxyanthraquinone.

Quel est le mécanisme de cette réaction qui paraît si compliquée ? J'ai observé qu'en traitant les dinitroanthraquinones par le sesquioxyde de soufre, il se forme déjà à la température ordinaire, bien avant la formation des colorants solubles dont je vous ai parlé, des produits fortement colorés. La réaction est si rapide et facile à exécuter que je puis vous la faire ici même en quelques minutes. En examinant ces produits, je fus frappé de leur grande ressemblance avec les produits qu'on obtient par la transformation intramoléculaire des anthraquinones-hydroxylamines dont j'ai parlé plus haut et, en effet, des essais minutieux ont démontré que par la transposition intramoléculaire de la dihydroxylanthraquinone 1.5 d'une part et par un traitement très prudent de la dinitroanthraquinone 1.5 avec le sesquioxyde de soufre d'autre part, on obtient absolument les mêmes diamino-dioxyanthraquinones :

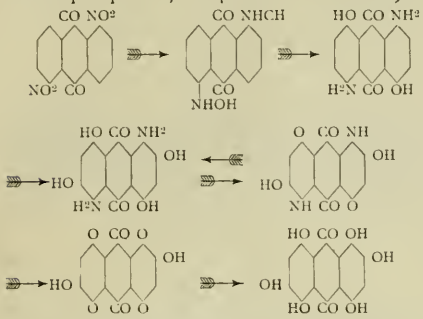


Le parallélisme est tel, qu'on ne pouvait guère douter que la transformation des dinitro-anthraquinones en diamino-dioxyanthraquinones par le sesquioxyde de soufre était due à la transformation intramoléculaire de dérivés hydroxylaminés formés par réduction partielle des groupes nitro. Il est vrai que l'on n'a pas pu isoler jusqu'à présent les hydroxylamines dans cette réaction parce qu'elles subissent immédiatement à l'état naissant, la transposition intramoléculaire au fur et à mesure de leur formation. Mais cette lacune a été comblée depuis, car j'ai réussi, en traitant l'acide dinitrochrysazine-disulfonique par du sesquioxyde de soufre, à isoler, avec d'excellents rendements, le dérivé hydroxylaminé correspondant :

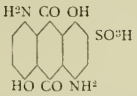


Par l'action de l'acide sulfurique fumant à 45 % de SO^3 à des températures au delà de 100°, les diamino dixoxyanthraquinones dont nous venons de parler sont oxydées et sulfonées en même temps, on obtient l'acide diaminoanthrachrysone-disulfonique. Mais, d'après mes recherches, celui-ci n'est pas contenu dans la solution sulfurique finale comme tel, mais comme quinone-imine, qui, sous l'influence de l'eau, échange facilement le groupe imine par l'hydroxyle (avec formation intermédiaire d'une anthradiquinone très instable) ; de sorte que si on verse la « fonte » dans de l'eau, on obtient l'acide hexaoxyanthraquinone-disulfonique. Par contre, si on traite la « fonte » par un réducteur, comme, par exemple, l'acide sulfureux, on obtient l'acide diaminoanthrachrysone-disulfonique. Les diverses phases de la transformation de la dinitroanthraquinone 1.5 en hexaoxyanthraquinone sont

donc les suivantes (en laissant de côté le groupe sulfonique qui ne joue qu'un rôle accessoire).

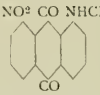


Si, au lieu de chauffer la dinitro-anthraquinone avec du soufre et de l'acide fumant à 45° de SO^3, on emploie un acide moins fort (10-15 %) ou qu'on y ajoute de l'acide borique, on n'obtient pas l'acide hexaoxyanthraquinone-disulfonique, mais directement des colorants difficilement solubles teignant en nuances beaucoup plus verdâtres. D'après mes recherches, il s'agit d'un mélange assez compliqué, qui contient principalement des acides monosulfoniques de diamino-dioxyanthraquinones. Un de ces corps isolé à l'état pur a été identifié avec l'acide monosulfonique de la diamino-anthrarufine de constitution :



Il possède la propriété de teindre la laine non mordancée en nuances bleues très pures et très solides. Ce sont ces observations qui m'ont amené à préparer ces corps d'une façon plus rationnelle en partant de l'anthrarufine, et ainsi à la découverte importante des *alizarine saphirol*, dont j'ai parlé dans la première partie de ma conférence. J'ai traité ce chapitre des colorants dérivés des dinitro-anthraquinones un peu plus en détail — quoique encore bien incomplètement — pour vous montrer que des recherches, qui d'abord ne paraissent présenter qu'un intérêt purement scientifique, aboutissent à des résultats techniques de la plus haute importance.

Nous arrivons maintenant à l'introduction des radicaux d'amines primaires et secondaires de la série grasse qui se fait d'après les mêmes méthodes, c'est-à-dire en traitant des dérivés anthraquinoniques à substituants négatifs par des amines comme la méthylamine, la diméthylamine, la pipéridine, etc. C'est ainsi qu'en faisant agir la méthylamine sur l'α-chloranthraquinone, l'α-nitroanthraquinone, ou l'α-méthoxyanthraquinone, ou l'acide anthraquinone-sulfonique, on obtient l'α-méthylamino-anthraquinone. En général, la réaction se fait très facilement, de sorte que, comme exemple, je puis vous montrer en quelques minutes la formation de la méthylamino-nitroanthraquinone 1.8.



en chauffant légèrement de la dinitro-anthraquinone 1.8 avec une solution de méthylamine dans de la pyridine. Par une action plus prolongée, il y a également substitution du second groupe NO^2 par $NHCH^3$. On a préparé ainsi une longue série d'amines secondaires et tertiaires de l'anthraquinone des types les plus variés. Ce sont tous des corps qui cristallisent magnifiquement. Au point de vue de la basicité, on a la règle que les amines primaires sont les bases les plus faibles, les amines tertiaires les plus fortes. Par exemple, l'α-amino-anthraquinone n'a qu'un caractère basique à peine prononcé. Elle ne forme des sels qu'avec des acides minéraux tout à fait concentrés, qui se dissocient par une très petite quantité d'eau. La méthylamino-anthraquinone donne avec les acides minéraux forts des sels incolores, facilement solubles dans l'eau et ne se dissociant pas.

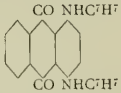
Quant à l'introduction des groupes arylamino, quoiqu'elle se fasse en principe d'après les mêmes méthodes, il faut que je m'y arrête quelques instants, ce chapitre comprenant quelques particularités intéressantes.

Il va pour ainsi dire de soi qu'après avoir constaté les effets techniques remarquables qu'on obtient en substituant dans les polyoxyanthraquinones des groupes OH par NH^2, on ait conçu l'idée de substituer des hydroxyles par des groupes arylamino, comme, par exemple, NHC^6H^5. L'emploi des polyoxyanthraquinones comme point de départ était donné parce que d'une part ces corps réagissent très facilement avec l'ammoniaque et que d'autre part, à cette époque-là, les dérivés halogénés de l'anthraquinone, qu'on aurait aussi pu employer, n'étaient encore que peu accessibles et peu étudiés. Mais les premiers essais qui furent faits avec certaines polyoxyanthraquinones réagissant particulièrement bien avec l'ammoniaque n'aboutirent pas, même en employant, selon les procédés connus de la série benzénique, des agents de condensation puissants, comme par exemple le chlorure de zinc. Dans ce cas aussi, ce fut l'acide borique qui a amené la première résolution du problème. J'avais observé qu'une solution de quinalizarine dans un dissolvant indifférent, comme, par exemple, le nitrobenzène, le toluène, etc., subissait, chauffée avec de l'acide borique, un certain changement de sa

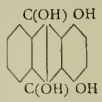
coloration qui devait être attribué à la formation d'un éther borique. Or, comme dans la série grasse et aromatique bien souvent les éthers réagissent plus facilement avec l'ammoniaque et les amines, comme c'est, par exemple, le cas avec l'éther acétique qui, contrairement à l'acide même, réagit déjà à froid avec l'ammoniaque en donnant l'acétamide, je chauffai simplement un mélange de quinalizarine et d'acide borique avec de l'aniline en excès. Mes prévisions furent confirmées, car déjà à 120°, il se produisit une réaction énergique ayant pour résultat un mélange de produits de condensation vert foncé. En appliquant cette méthode à d'autres oxyanthraquinones, nous avons obtenu toute une série de dérivés arylamino bien définis, cristallisant merveilleusement et qui, rendus solubles par sulfonation, représentent des matières colorantes très précieuses. Le produit de condensation de la purpurine avec l'aniline, qui est un mélange de dérivés mono- et disubsrités, se trouve dans le commerce sous le nom de « *bleu noir d'alizarine B* » et est un colorant très important.

Si des recherches ultérieures ont démontré qu'on pouvait aussi employer, comme agent condensateur, d'autres substances que l'acide borique, et si plus tard on a préparé des arylamino-anthraquinones en prenant pour point de départ des dérivés halogénés et nitrés de l'anthraquinone, c'est, comme je viens de le développer, l'acide borique qui a mené à la première découverte de cette grande série de corps intéressants. Du reste, l'acide borique est, pour la condensation des oxyanthraquinones avec les amines, l'agent le plus énergique.

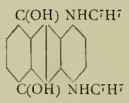
Des corps particulièrement intéressants de cette série sont les produits de condensation de la quinizarine avec deux molécules d'une amine. Le dérivé obtenu avec la paratoluidine, par exemple, a la formule :



Son acide sulfonique teint la laine en belles nuances vertes bien solides au foulon et presque indestructibles à l'air. Malheureusement, les rendements de matière pure étaient très défectueux, 30 à 35 % de la théorie. Cela m'a conduit à examiner les produits secondaires de la réactiou, parmi lesquels j'ai décelé les quantités notables d'un corps qui était identique avec le produit de condensation de deux molécules de paratoluidine avec une molécule de *purpurine*, c'est-à-dire d'un trioxyanthraquinone. Conjointement à la condensation, il se produisait donc au courant de la réaction une oxydation. Cette observation nous a conduit à employer pour la condensation non pas la quinizarine, mais un produit de réduction de celle-ci, la quinizarine-hydrure :



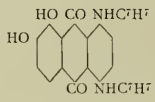
Avec ce corps, la réaction est extrêmement nette. Les rendements sont presque théoriques et, chose curieuse, la réaction a lieu beaucoup plus facilement et déjà à la température du bain-marie. On obtient d'abord un loucodérivé.



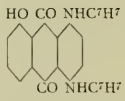
cristallisant très bien qui, par oxydation, se transforme en le colorant vert.

C'est ainsi que nous sommes arrivés à la fabrication industrielle et économique de ce beau colorant.

D'autres colorants de cette série sont l'alizarine viridine :



dérivée de l'alizarine bordeaux et l'alizarine viridine brillante :



dérivée de la trioxanthraquinone-14.8, colorants qui (à l'état sulfoné) par suite de la présence du groupe hydroxyle donnent des laques de chrome solides et peuvent par suite être appliqués à l'impression du coton, où ils sont très appréciés.

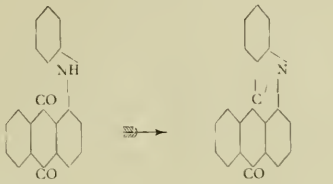
Une autre méthode employée en industrie pour l'introduction des groupes arylamino consiste à faire agir sur les nitroanthraquinones des amines aromatiques primaires. Le groupe nitro est remplacé par le groupe arylamino, par exemple :

L'observation que les nitroanthraquinones, chauffées avec de l'aniline donnaient des produits fortement colorés est très ancienne, mais ce n'est que beaucoup plus tard que M. Bally de la *Badische Anilin & Sodafabrik* a reconnu le véritable mécanisme de la réaction.

Une troisième méthode importante consiste enfin à chauffer les dérivés halogénés de l'anthra-

quinone avec des amines aromatiques primaires, par exemple :

L'acide halogéné qui se forme donne facilement lieu à des réactions secondaires, notamment à la formation d'acridine d'après le schéma suivant :



On évite ces réactions secondaires en ajoutant à la fonte des corps faiblement alcalins liant l'acide halogéné formé, comme, par exemple : l'acétate de sodium, le carbonate de potassium, etc.

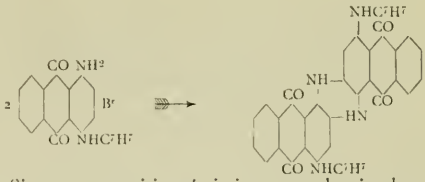
C'est l'endroit où je puis vous citer encore une action catalytique très intéressante.

En chauffant la dibromoamino-anthraquinone : avec de la paratoluidine, on obtient un corps de constitution :

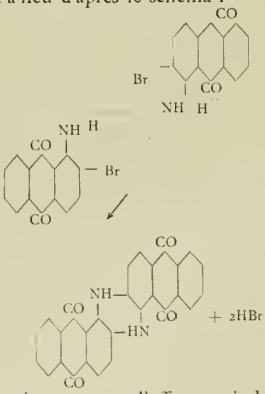
dont l'acide sulfonique est un excellent colorant bleu nommé « bleu ciel d'alizarine ». Or, en faisant un jour la condensation dans un nouvel appareil, nous avons observé que la réaction se faisait beaucoup plus rapidement et qu'ensuite, elle ne s'arrêtait point au corps susmentionné, mais qu'il se formait peu à peu un nouveau corps presque insoluble dont je parlerai à l'instant.

L'ancien appareil était tout en fer, tandis que le nouvel appareil avait un chapiteau en cuivre et, en effet, nous avons constaté que des traces de cuivre suffisaient à accélérer d'une façon tout à fait suprenante et générale la condensation des dérivés halogénés de l'anthraquinone avec les amines aromatiques primaires, à ce point que je puis vous le démontrer ici-même, par une expérience, en peu d'instants.

En outre, à la suite de l'examen et de l'analyse du corps insoluble dont je viens de vous parler et qui s'était formé ultérieurement, mon collaborateur, M. Kugel, était arrivé à supposer que ce pouvait être un ditolyldiamino-indanthrène qui aurait pris naissance d'après le schéma suivant :

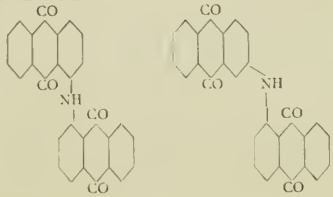


Si cette supposition était juste, on devait obtenir l'indanthrène même en traitant de la même façon l'amino-bromoanthraquinone-1. 2. En effet, en chauffant ce corps, dissous dans du nitro-benzène ou de la naphtaline, en présence d'acétate de soude et de traces de cuivre à haute température, on obtient l'indanthrène, ce colorant sans rival découvert par M. René Bohn en fondant la β-aminoanthraquinone avec de la potasse caustique, à l'état très pur sous forme de beaux petits cristaux. La réaction a lieu d'après le schéma :



Cette réaction permet d'effectuer industriellement la fabrication de différents indanthrènes substitués, par exemple : le dibromo-indanthrène, le dioxyindanthrène, le dichlorodiamino-indanthrène, etc.

Cette réaction, la condensation d'aminoanthraquinone avec des anthraquinones halogénés sous l'influence de petites quantités de cuivre comme catalyseur a été généralisée. On a obtenu ainsi en employant les mono-et diaminoanthraquinones, les dérivés mono et dihalogenés, une longue série de nouveaux produits, dont je ne cite que les types suivants :

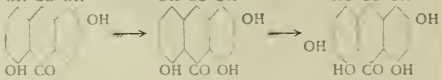


Un certain nombre de ces produits se trouvent dans le commerce comme colorants pour cuve des nuances les plus variées. Je cite l'orange algol, le bordeaux algol, le rouge indanthrène, etc.

Cette récolte abondante, qui est loin d'être terminée, est un bon exemple des suites que peut avoir une observation fortuite, comme des irrégularités provoquées par le chapiteau de cuivre, si le chimiste ne passe pas outre, mais tâche de se rendre compte consciencieusement de ce qui se passe.

Avant de terminer, quelques mots seulement sur deux auxiliaires qui nous ont rendu les plus grands services dans toutes ces recherches. L'un, c'est le spectroscope. Beaucoup de dérivés de l'anthraquinone présentent, dissous dans un solvant approprié, des spectres d'absorption nets et caractéristiques, comme on ne les observe que rarement ailleurs. Je ne veux pas manquer d'attirer votre attention sur les beaux spectres que donnent beaucoup de dérivés contenant des hydroxyles dans leur solution dans l'acide sulfurique concentré, spectres qui souvent deviennent encore plus nets et intenses si on y ajoute de l'acide borique, au point qu'on peut observer, dans certains cas, très nettement des raies d'absorption dans des solutions qui paraissent presque incolores.

Mais le spectroscope n'est pas seulement un instrument des plus utiles pour les recherches scientifiques, il a été aussi un instrument indispensable pour certaines fabrications, tant pour constater la pureté des produits obtenus que pour contrôler et suivre la marche des opérations. Par exemple, l'oxydation de l'alizarine bordeaux en hexa-oxyanthraquinone en passant par la pentaoxyanthraquinone :



peut être contrôlée dans chaque phase par le spectroscope : le spectre d'un corps disparait peu à peu pour faire place à celui du second qui, à son tour, disparait graduellement pour être remplacé par le troisième.

Le second allié que nous a rendu les services les plus remarquables, c'est l'acide borique. Je vous ai fait connaitre au cours de cette conférence quelques cas où l'acide borique joue un rôle capital. Je pourrai y ajouter encore un grand nombre d'exemples des plus intéressants si le temps ne me manquait. Mais je veux encore vous présenter l'acide borique comme réactif diagnostique des plus précieux. Je vous ai déjà dit qu'en solution sulfurique, l'acide borique donnait avec les oxyanthraquinones et leurs dérivés des éthers boriques. Leur formation se manifeste par un changement de la couleur de la solution, qui est souvent très caractéristique. Je vais vous le démontrer par quelques expériences.

Par l'addition d'acide borique, la solution rouge violacé du bleu d'alizarine passe à l'olive, la solution violette de la 1.4-dioxy-3-anilidoanthraquinone se change en vert, la solution violette de l'alizarine bordeaux en bleu, la solution jaune de la 1.5-diamino-4-oxyanthraquinone en rouge, la solution jaune de la *p*-diaminoanthrarufine vire au bleu intense, la solution également jaune de l'alizarine saphirol B (disulfodiaminoanthrarufine) passe au bleu verdâtre. Je vous ai déjà dit que souvent le spectre d'absorption de ces solutions sulfuriques était modifié avantageusement par l'acide borique. Mais bien plus encore : beaucoup de substances, qui, en solution sulfurique, ne donnent aucun spectre du tout, du moins aucun spectre appréciable, donnent des spectres admirables lorsqu'on y a ajouté de l'acide borique.

C'est, par exemple, le cas avec les trois dernières substances que je vous ai montrées et il y en a des douzaines qui se comportent d'une façon analogue, qui se dissolvent en jaune dans l'acide sulfurique sans donner de spectre appréciable et qui, après addition d'acide borique, présentent non seulement un changement de la couleur très intéressant, mais qui alors aussi présentent des spectres d'absorption les plus nets et caractéristiques. Sans cette réaction, l'étude scientifique de toutes les aminooxyanthraquinones et de leurs dérivés eût été presque impossible. Il va de soi que ces réactions sont d'une utilité hors ligne pour l'analyse des colorants sur la fibre et les tissus qui, dans bien des cas, avec un brin de fibre seulement, peut s'exécuter en quelques instants avec une sûreté absolue.

Mesdames, Messieurs, il y a déjà trop longtemps que j'abuse de votre patience. Je vous remercie très sincèrement de l'attention que vous avez bien voulu me prêter, espérant que ma causerie a pu vous intéresser et vous convaincre que le succès et la prospérité d'une industrie chimique sont basés en première ligne sur un travail scientifique sérieux et assidu.

Ce numéro a été réimprimé, en Février 1916, pour remplacer celui resté, à Lille, entre les mains des Allemands.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

MACON, PROTAT FRÈRES, IMPRIMEURS.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 213. — Tome XVIII — 1er Septembre 1914

A NOS ABONNÉS, A NOS LECTEURS

Notre numéro du mois d'août était prêt à partir quand la mobilisation générale, arrêtant tout, nous empêcha de l'expédier. Puis, les événements se précipitèrent; vint la bataille de Charleroi, la marche sur Paris et enfin la bataille de la Marne qui arrêta net l'offensive ennemie.

Aussi, au commencement d'octobre nous pensions reprendre nos travaux, quand l'investissement de Lille, où notre Revue est imprimée, vint à nouveau paralyser notre tentative.

Même délivrée, Lille restera encore, pour un temps, dans la zone des armées, c'est-à-dire avec des communications précaires, rendant difficile, sinon impossible, tout travail régulier. De plus, dans quel état retrouverons-nous nos journaux et notre matériel (composition, papier, clichés)? Étant donnée la délicatesse des procédés de nos barbares adversaires, il est permis de penser que tout sera détruit.

Cependant, le temps passant il devenait nécessaire, pour conserver à notre pays toute sa vitalité, de maintenir, le plus possible, sa vie économique; aussi, malgré les difficultés et les frais, nous avons décidé de reprendre notre publication. Mais les moyens dont nous disposons ne nous permettent pas de donner à notre Revue, pour l'instant, toute son ampleur habituelle. Nos abonnés et nos lecteurs voudront bien nous excuser; nous avons le ferme espoir que cette période sera de courte durée, et que bientôt nous pourrons redonner à notre publication son aspect habituel.

Pour l'instant, nous ferons paraître les numéros de septembre à décembre 1914 à raison de deux par mois, si possible, pour compléter l'année, et nous continuerons ainsi jusqu'à ce que nous ayons rattrapé notre retard.

Le mois d'août *sera expédié séparément dès que nous serons fixé définitivement sur son sort.*

Nous mettrons de côté les exemplaires destinés aux régions en guerre, pour les envoyer plus tard aux intéressés.

LÉON LEFÈVRE,
Directeur général.

Janvier 1915.

Comme par le passé, nous restons tout à la disposition de nos lecteurs pour leur donner tous les renseignements dont ils pourraient avoir besoin.

LA GUERRE FRANCO-ALLEMANDE ET SES CONSEQUENCES POUR L'INDUSTRIE DE LA TEINTURE ET DES MATIERES COLORANTES.

I. — La Guerre. — Colossale folie de l'Allemagne.

Quand l'impartiale histoire aura étudié et scruté les origines de l'abominable guerre, qui désole l'Europe depuis des mois et met aux prises, d'un côté deux nations puissantes pour qui la force prime le droit, la justice et l'humanité, de l'autre des États pour qui ces mêmes principes sont sacrés, elle conclura que ja-

mais plus absurde folie ne fut commise avec autant d'inconscience, quant aux résultats.

La domination mondiale, rêvée par l'orgueil germanique fût venue d'elle-même, dans la paix, par la seule puissance de la plus formidable expansion commerciale et industrielle que l'on ait jamais vue. Point n'était besoin, pour cela, d'une guerre exécrable, dont les excès, sans nom, resteront, pour l'Allemagne, et son alliée, une honte ineffaçable ! Quelle folie, en effet, de compromettre, sur un coup de dés, — et quel coup tragique ! — une fortune édifiée laborieusement parmi le travail tenace, obstiné, fortune dont l'incessant accroissement aurait fini par tout dominer. Par quelle aberration en appeler à Mars, quand Mercure seul eût suffi à assurer la conquête de l'univers.

Les statistiques sont là pour indiquer que le commerce allemand sans cesse grandissait, s'étendant aux plus lointains rivages ; partout il concurrençait les anciens possesseurs des marchés mondiaux.

Made in England! Made in Germany!

Cette dernière marque eût fini par l'emporter et s'imposer à tous, franchement, ou sournoisement.

L'infiltration de la race teutonne allait de pair avec le développement de son commerce d'exportation ; des agents insinuants, actifs, faisaient, sur tout le globe, une réclame incessante, gigantesque, à tout ce qui était germain.

Où les Allemands étaient-ils mieux accueillis qu'en France ? Nous aurions dû cependant nous souvenir de la dure expérience de 1870 ; mais quarante-quatre ans avaient passé ; de nombreuses relations d'affaires s'étaient nouées ; nous acceptions, chez nous, la présence d'innombrables Allemands ; dans le commerce, dans l'industrie, dans la finance, ils occupaient de nombreuses situations, depuis les plus humbles, jusqu'aux plus élevées.

Bref, de tous côtés, les Allemands nous conquéraient économiquemnt, malgré les avertissements d'esprits clairvoyants, d'ailleurs pas écoutés, traités même de trouble-fêtes.

Et nous continuions à être bons garçons, très accueillants ; les affaires marchaient bien, pourquoi s'inquiéter ? A demain les soucis !

On racontait bien, dans les journaux, des faits extraordinaires qui se passaient à Berlin et dans d'autres villes de l'Empire. Nul de nous n'y prêtait attention, confiants dans notre optimisme ; nous refusant à croire que ces gens qui vivaient chez nous, avec qui nous entretenions des relations courtoises, pussent nourrir, à notre endroit, les mêmes noirs desseins que les chancelleries prêtaient à leurs gouvernants.

Le réveil fut terrible, en un clin d'œil disparut le rêve, un instant entrevu, de relations paisibles entre deux peuples voisins.

Et l'humanité horrifiée, vit se succéder : le mépris de tous traités et de tous droits, hors la force ; les massacres de populations sans défense ; enfants, femmes, vieillards ; les bombardements et la destruction de villes ouvertes, l'incendie, le vol et le pillage organisés systématiquement.

Les historiens qui ont étudié l'Allemagne assurent qu'il ne pouvait en être autrement, étant donnés les instincts profonds et ataviques de la race teutonne, dont Tacite parlait déjà comme étant cruelle, lâche et sans honneur.

N'importe, la constatation de telles horreurs est navrante ; elle montre dans quelle erreur profonde nous étions, en pensant mesurer le degré de civilisation de l'Allemagne à son développement économique.

Quoi qu'il en soit, la France si pacifique, si réfractaire à l'idée de guerre — combien de preuves on pourrait en donner ! — s'est levée comme un seul homme, et vaillamment, fièrement, mais sans vantardise, a relevé le gant.

Le « peuple des tranchées » et le « peuple de l'intérieur » sont étroitement unis, pour assurer — avec le concours des nations alliées, la défense des principes sacrés, patrimoine commun des nations qui envisagent la civilisation d'une toute autre façon que l'Allemagne.

II. — Les méthodes allemandes pour la vente des Couleurs.

S'il est un domaine où les Allemands furent non des précurseurs, mais, comme toujours, d'habiles continuateurs d'abord, des novateurs ensuite, c'est celui des matières colorantes artificielles. J'ai exposé, dans mon *Traité des matières colorantes*, p. 905, comment une fâcheuse interprétation de notre loi sur les brevets, avait été l'origine du transport de France en Allemagne, de l'industrie naissante des couleurs artificielles.

Déjà, à cette époque — 1897 — l'infiltration allemande s'effectuait, plus discrète toutefois qu'elle ne le devint par la suite. On recourait alors à des appellations françaises, et pour avoir désigné une société de ce genre, comme filiale d'une fabrique allemande, je fus vivement pris à partie. Je tins bon, demandant, avant de rectifier, que l'on voulût bien me communiquer l'acte social. Je l'attends encore.

Par la fondation de la *Revue des Matières colorantes*, qui suivit, je fus mêlé encore plus intimement au mouvement allemand, puisque

cette industrie était devenue presque teutonne. Je puis le dire, aujourd'hui : dès le début, j'eus à combattre des empiètements, souvent renouvelés, contre des prérogatives que je considère comme inséparables de toute dignité professionnelle ; cependant ce fut discret, on savait que Horace Kœchlin, alors mon collègue à la direction de cette Revue, n'aimait pas les Allemands et pour cause, et il ne se gênait pas pour le faire savoir. Après sa mort, je restais seul, et c'est alors que j'eus à subir une lutte continue dont il serait oisif de raconter toutes les péripéties.

J'y répondis — avec mon tempérament — et cette façon fut la meilleure, quoique un peu brutale. Je voulais, avant tout, être maître chez moi, dire ce que je croyais être juste et publier, et de la façon qu'il me plairait, ce que j'estimais utile pour mes lecteurs... sans plus.

Ma réputation fut vite établie.

Je passais, en Allemagne et même en Russie, où beaucoup d'établissements sont allemands, pour être chauvin. Je défendais simplement les idées et les méthodes françaises contre la fameuse « Kultur » germanique qui voulait m'imposer d'écrire les formules chimiques d'une certaine façon et non d'une autre, qui prétendait m'astreindre à mettre des majuscules aux substantifs, etc., etc.

J'aurais voulu aussi dévoiler les procédés employés par les Allemands, pour attirer et asservir — le mot n'est pas de trop — la clientèle. Je commençai une campagne, voilà déjà des années, mais je dus m'arrêter, car je constatai vite que nos industriels et nos chimistes, sans s'en douter, servaient admirablement les desseins de nos ennemis, en acceptant leurs procédés et en s'y prêtant même.

Les fabriques de couleurs avaient accaparé complètement le placement des chimistes, chacune avait les siens qui, sous diverses façons, recevaient des témoignages matériels de satisfaction, quand ils avaient réussi à imposer les couleurs de la maison.

Je me suis laissé dire, même que, quand un chimiste était remercié et ne trouvait pas de place immédiatement, la fabrique dont il dépendait plus ou moins, lui payait ses appointements pendant ce temps. Les contremaîtres étaient aussi l'objet des sollicitudes des fabriques de couleurs, et les gratifications — on leur donne généralement un autre nom — étaient aussi généreuses que fréquentes.

On devine à quels résultats conduisaient de pareils procédés.

Je parlai à plusieurs industriels de cette mainmise des fabriques de couleurs sur leurs techniciens : les uns me répondirent que cela leur était égal dès l'instant que leurs employés faisaient bien leur affaire ; d'autres trouvèrent qu'à changer de personnel ils n'avaient rien à gagner, puisque ces pratiques fâcheuses signalées étaient d'ordre général.

Comment insister, dans ces conditions ! Je dois ajouter, pour être impartial, que les pratiques dont je parle et qui sont bien connus des initiés — furent combattues, pendant un certain temps, par quelques fabriques, qui firent même de louables efforts auprès de leurs concurrents pour les faire disparaître. Ce fut en vain, et les récalcitrants durent s'incliner, puisque les intéressés, c'est-à-dire les industriels, fait pour encourager la résistance. Il y eut mieux encore; un agent d'une fabrique allemande eut l'idée de constituer une Association de chimistes-coloristes, dont lui serait le président et on vint me sonder pour faire de la *Revue des matières colorantes*, l'organe officiel de la nouvelle association. Ma réponse fut qu'il fallait d'abord nommer une président indépendant et impartial, car il me semblait étrange qu'un agent de fournisseur présidât une Société de techniciens employant les produits dudit fournisseur. C'était là une anomalie telle qu'on n'en avait jamais vu, et qui pouvait donner lieu à toutes sortes de suppositions désagréables qu'il fallait avant tout éviter. Les pourparlers en restèrent là et pour cause.

Néanmoins, personne ne s'émut de l'étrangeté de la situation et de hautes personnalités scientifiques accordèrent leur patronage à cette association de chimistes coloristes français, présidée par l'agent d'une fabrique allemande ! Nous sommes toujours complaisants, nous croyons que les autres possèdent la même bonne foi que nous, et agissent aussi loyalement.

Nous voyons aujourd'hui où nous en sommes avec nos illusions !

Quels que soient les désastres causés par l'invasion que nous subissons et les effroyables ravages de cette guerre atroce, la France résistera et vaincra, aidée de ses alliés.

Déjà elle s'est resaisie et s'apprête à réparer les dégâts, relever les usines et devenir plus vaillante et plus active que jamais. Dès maintenant, nous voulons nous organiser pour la paix future, mais cette fois, halte-là ! nous voulons être les seuls ouvriers de notre renaissance. Plus de *volontaires d'Outre-Rhin, plus de naturalisés à double face*, Allemands ou Français, selon les besoins. Français nous sommes, Français nous voulons rester.

Aux procédés cauteleux de nos impitoyables adversaires, opposons la loyauté et la franchise

de notre caractère national. Assez de bluff, assez de germanisme, travaillons avec nos méthodes en profitant de l'expérience que nous aurons chèrement acquise.

Le clair génie français l'emportera une fois de plus sur la lourde et vénéneuse science germanique qui, de ses découvertes, n'a su enfanter que la haine et la destruction !

III. — L'Avenir, en France, de l'Industrie des matières colorantes.

Etant donné que nous étions tributaires de l'Allemagne, pour la plus grande partie des matières colorantes, consommées en teinture, il était fatal que la guerre actuelle — en interrompant toute relation commerciale avec ce pays, — eût une répercussion immédiate sur les industries de la teinture et de l'impression. Nous n'avons plus assez de matières colorantes artificielles.

Malgré toute sa bonne voolnté, la seule usine français existante, ne peut remplacer tous les produits manquants qui venaient d'une dizaine de maisons allemandes, d'autant plus que sa fabrication se trouve entravée par les exigences de la défense nationale. Elle fait tout ce qu'elle peut, on ne peut lui demander plus pour l'instant.

Les fabriques anglaises, Read Holliday and Sons Ltd, The Clayton aniline C° Ltd, Levinstein Ltd, je ne parle que des plus importantes, ont fort affaire pour la consommation intérieure de leur pays ; nous ne pouvons compter sur elles.

Il y a encore les maisons suisses :

Société pour l'industrie chimique, J.-R. Geigy, Sandoz, et Durand, Huguenin et Cie, chacune dans ses spécialités, pourrait fournir des couleurs intéressantes ; là aussi le manque de matières premières se fait sentir.

Mais il nous reste une ressource précieuse, celle des matières colorantes naturelles, le bon vieux campêche, l'excellent cachou, et d'autres encore trop dédaignées, comme nous l'avons exprimé ici à plusieurs reprises. L'indigo naturel serait aussi à indiquer, mais il est des plus rares, sa culture étant de plus en plus abandonnée. A la guerre comme à la guerre, ayons recours à nos vieilles recettes, et tirons-en de bonnes teintures, moins brillantes peut-être, mais, à coup sûr, beaucoup plus solides que nombre de colorants directs et d'une application moins difficile que celle des colorants à la cuve pour lesquels on a dépensé des trésors d'argent et d'ingéniosité.

Je suis sûr qu'il suffirait d'adresser des demandes à la Compagnie française des extraits tinctoriaux et tannants pour qu'elle s'empresse d'y donner satisfaction.

N'oublions pas enfin que le meilleur khaki est obtenu par les sels métalliques (voir *Revue gén. matières colorantes*, août 1912, p. 193), malgré toutes les formules indiquées pour obtenir des nuances khaki avec divers colorants artificiels.

Voilà pour le présent.

Peut-on faire plus ?

Assurément, et c'est à quoi s'emploie l'*Office national des produits chimiques*, sous la direction du distingué professeur Béhal. Certes, la tâche est lourde et difficile, car la fabrication des matières colorantes ne s'improvise pas du jour au lendemain, et comme il a été indiqué plus haut, les matières premières sont réquisitionnées pour la défense nationale. Toutefois, il est permis d'espérer qu'une entente interviendra entre le département de la guerre et celui du commerce permettant de donner satisfaction aux légitimes besoins de l'industrie.

Nous pouvons ajouter, à titre de renseignement, que le premier indigo synthétique fabriqué entièrement en France, vient d'être livré au ministère de la Guerre par l'Office national des produits chimiques.

C'est un excellent résultat qui pourra avoir de très heureuses conséquences, car il est permis de penser qu'il amènera une collaboration de plus en plus étroite entre le ministère de la Guerre et l'Office national des produits chimiques.

Reste l'avenir.

Là, le champ est vaste et on peut l'envisager sous tous ses aspects encore qu'ils soient très variés selon le point de vue auquel on se place.

A l'heure actuelle, nous, Français, n'avons qu'un désir, qu'une volonté, nous débarrasser à jamais de toute hégémonie allemande, quelle qu'elle soit.

La seule question que nous avons à examiner ici est celle de la fabrication des matières colorantes. La solution de ce problème n'est pas d'ordre exclusivement technique, car elle est subordonnée à des mesures législatives et à des mesures d'ordre politique,

L'industrie des matières colorantes artificielles est très spéciale ; elle demande une haute culture scientifique ,de fortes connaissances techniques et une grande habileté commerciale ; elle exige en outre beaucoup de capitaux.

Jusque dans ces dernières années, elle a été exercée, en France, par une seule fabrique française importante et deux ou trois autres très secondaires; les fabriques allemandes ont

six succursales françaises, les fabriques suisses en ont deux.

Que l'on envisage, pour l'avenir, le seul agrandissement des usines françaises ou la création de nouvelles usines, il faut résoudre, au préalable deux questions : celle des brevets et celle des succursales des usines allemandes.

Si l'on veut, en effet, se passer complètement des couleurs de fabrication allemande, il faut organiser soigneusement et complètement un ensemble qui nous permette de lutter avec efficacité contre la concurrence future des produits allemands ; car il serait illusoire de s'en rapporter, sur ce point, au bon vouloir de chacun.

Comme on le sait, parmi les couleurs employées, les unes appartiennent au domaine public, d'autres et de très importantes, sont protégées par des brevets. Pour les premières, la question concurrence des succursales allemandes se pose seule, pour les autres vient s'y ajouter la question brevet.

Examinons d'abord cette dernière.

D'après la législation française, les brevets, sous peine de déchéance, doivent être exploités en France dans un délai de deux années après leur dépôt ; cette disposition de la loi explique l'existence, dans notre pays, de succursales des principales fabriques allemandes de couleurs. Encore est-il que ces usines n'arrivaient qu'à une fabrication restreinte et recevaient des usines mères la plupart de leurs produits dans un état de fabrication très avancée.

Le droit privé, que nous respectons toujours en France, même vis-à-vis de nos ennemis les plus acharnés, et les conventions internationales sur la propriété industrielle, exigent le respect des brevets délivrés. Sur ce point, nulle divergence de vue ne doit et ne peut exister.

Mais doit-on maintenir, telle qu'elle, la clause d'exploitation en France ; ce qui nous expose à avoir de nouveau, comme hôtes, des personnes parfaitement indésirables ! Il faut tout faire pour éviter cela, sans quoi, nous retomberions dans la même situation qui nous coûte si cher, c'est-à-dire l'infiltration allemande.

Il serait préférable de remplacer cette clause par l'accord obligatoire de licences exploitées exclusivement par nos nationaux. C'est ce qu'ont fait les Anglais, il y a quelques années, ce qui leur a permis, la guerre déclarée, de prendre quelques mesures efficaces pour parer au plus pressé.

Cette question de brevets réglée, reste celle des usines de matières colorantes existant en France et qui sont, comme je l'ai dit plus haut, au nombre de six. Pour l'instant, elles sont sous séquestre.

Qu'en fera-t-on ? La guerre terminée, les remettra-t-on purement et simplement entre les mains de leurs propriétaires, avec toute liberté de les exploiter ? Nous retomberions alors dans le *statu quo ante*, avec tous ses graves inconvénients.

Il semble donc que la seule solution rationnelle soit une liquidation obligatoire ou un rachat, moyennant une juste indemnité, et l'interdiction d'en établir de nouvelles.

Tant que ces deux questions, brevets et sort des succursales, ne seront pas résolues, et il est très désirable de les voir résolues avant la signature de la paix, il serait prématuré d'examiner telle ou telle solution, car forcément, fatalement, on revient aux questions ci-dessus posées.

En laissant de côté ces deux questions, il peut sembler possible, à première vue, d'organiser, de suite, certaines fabrications, dont ne s'occupe aucune des succursales des fabriques allemandes, par exemple, celle de l'alizarine. Je crois que l'on commettrait une erreur, si on organisait une telle entreprise, sans envisager immédiatement la fabrication des nombreuses couleurs, à cuve, dérivées de l'alizarine ou de l'anthraquinone ; car l'alizarine aujourd'hui, est tout aussi importante, peut-être plus même, comme matière première, que comme colorant proprement dit. Je laisse de côté la soude et le sulfurique à haute concentration nécessaires à sa préparation ; cependant, il faudrait les avoir à bon marché.

D'autres projets secondaires seraient encore à examiner : celui des chimistes et l'organisation des recherches scientifiques, j'y reviendrai dans un prochain article.

Quoi qu'il en soit, la question est urgente, plus tôt elle pourra être résolue et recevoir une solution pratique et plus nos intérêts s'en ressentiront.

Je recevrai avec plaisir toute communication sur ce sujet si important et si intéressant pour notre industrie tinctoriale.

LÉON LEFÈVRE.

Annexes

SUISSE

Procédés allemands.

On lit dans la *Feuille officielle suisse du Commerce*, n° 259, du 5 novembre courant :

« *Parfumerie, produits chimiques*, etc. — 31 octobre. Sous la dénomination de Edouard Dunoyer, S. A. (Eduard Dunoyer, A. G.),

(Edward Dunoyer Limited), il a été constitué une Société anonyme dont le procès-verbal d'assemblée constitutive a été dressé par M. Sautter, notaire, à Genève, le 24 octobre 1914. Les statuts portent la date du même jour. Le siège de la Société est fixé à Genève. Elle a pour objet l'achat et la vente des matières premières pour la parfumerie, de produits chimiques, pharmaceutiques, parfums, drogues et tout autre produit ou marchandise, en prenant la suite des affaires de la maison « Edouard Dunoyer », sans reprise de passif. L'installation d'une fabrique de matières premières pour parfumerie est également projetée. La Société pourra s'intéresser directement ou indirectement à toute industrie ou commerce qui aurait quelque rapport avec ses propres affaires ou qui pourrait contribuer à les développer. Le capital social est fixé à cent mille francs (100.000 fr.), divisé en 100 actions de 1.000 francs chacune, au porteur. La Société est administrée par un administrateur unique, nommé pour trois ans et rééligible. L'administrateur a la signature sociale. Les publications ont lieu par la voie de la *Feuille officielle suisse du Commerce*. Pour la première période de trois années, Maxime Lang, à Genève, a été nommé administrateur. Bureau de la Société : 2, place Grenus, et 13, rue des Etuves. »

De renseignements que nous recevons de source sûre, il ressort que M. Maxime Lang dont il est question ci-dessus n'est autre que M. Max Lang qui a fait annoncer, par la voie des journaux, qu'il cherchait à acheter un petit commerce dont le propriétaire devait porter un nom français. (Voir notre dernier numéro, page 407.)

Ajoutons que M. Max, actuellement Maxime Lang, est originaire du Grand-Duché de Bade. Ancien voyageur d'une fabrique de produits chimiques de la Suisse romande, avec laquelle il est maintenant en procès, il opère aujourd'hui, si nous sommes bien renseignés, pour le compte d'une fabrique d'huiles essentielles de Leipzig.

Tout autre commentaire paraît superflu !

G. MEGEVAND.

ANGLETERRE

Les effets de la guerre sur les industries utilisant les matières colorantes.

Il y a deux mois, un comité fut chargé d'examiner, en Angleterre, les moyens de remédier au manque de produits chimiques et de matières colorantes occasionné par la guerre. Ce comité a tenu de fréquentes réunions au cours desquelles ont été examinées et discutées les futures ressources possibles.

Après avoir été interviewer Lord Moulton, membre du « Board of Trade Committee » des produits chimiques et président de la section spécialement désignée pour étudier la question des produits chimiques et des matières colorantes, le comité local des « Notes of the Month » obtint d'être représenté directement au « Board of Trade Committee », par le Dr Alfred Ree.

Des statistiques vont être établies, afin de relever les principales matières colorantes utilisées et venant auparavant d'Allemagne. Lorsque ces renseignements seront obtenus, il sera possible de se former une idée plus nette de la variété et de la quantité des produits intermédiaires nécessaires à la fabrication de ces matières colorantes.

Le travail du comité local est considérable mais il faut espérer qu'un certain nombre de questions seront bientôt résolues. P. C.

*
* *

L'industrie des matières colorantes.

On trouve dans le « Board of Trade » du 13 novembre dernier les considérations suivantes :

La suppression des matières colorantes venant d'Allemagne cause une grande appréhension dans l'industrie textile et dans d'autres industries importantes de la Grande-Bretagne. Après avoir consulté le comité des industries chimiques, réuni en août dernier sous la présidence du Lord Chancelier, il apparaît au Board of Trade que l'on doive développer aussitôt que possible les ressources immédiatement disponibles et aussi encourager la fabrication permanente des matières colorantes dans le Royaume-Uni, et cela sur une grande échelle.

En ce qui concerne les stades intermédiaires, des arrangements ont été pris afin de développer immédiatement les différentes ressources existantes. Pour les ressources permanentes, après avoir consulté les représentants des principaux groupes de consommateurs, il a été tenu le 10 novembre, une réunion à laquelle ont pris part 22 sociétés ou maisons dont l'industrie se sert de matières colorantes. Avant cette réunion, on avait envisagé la formation d'une société à gros capital, dont la plus grosse partie aurait été souscrite par les intéressés, c'est-à-dire les consommateurs de matières colorantes, le

Schweizerische Bazar für Handel und Industrie, 18 novembre 1914, d'après le *Bulletin de la Chambre de commerce française de Genève*, 1914.

gouvernement manifestant sa bienveillance par la souscription d'une certaine partie du capital-action et la garantie d'intérêt pour un certain nombre d'années. Des précautions seraient prises pour le contrôle de l'entreprise pour prévenir l'empiètement d'autres industries chimiques. Des arrangements préliminaires ont déjà été pris par le Gouvernement pour permettre l'acquisition d'importantes fabriques de matières colorantes dans la région, ainsi que dans les autres parties du Royaume où cela sera nécessaire. P. C.

Voir aussi la circulaire dans le *Teinturier pratique* accompagnant ce numéro.

THEORIE DE LA TEINTURE, AVEC LA CUVE D'INDIGO

Par M. H. MARBE,

L'auteur a divisé son étude en deux parties.

I. — *Recherches sur l'état physique dans lequel se trouvent les sels d'indigo blanc en cuve.*

II. — *Essais comparatifs de teinture sur différentes fibres, avec des cuves de compositions différentes.*

Historique

Pour donner un aperçu des travaux et des idées émises jusqu'à nos jours sur le phénomène complexe de la fixation de l'indigo il nous faut dire tout d'abord que dans l'antiquité on a essayé d'extraire l'indigo par une fermentation prolongée de la plante indigofère. On obtenait ainsi un produit blanchâtre (indigo réduit) qui, par agitation à l'air, bleuissait en s'oxydant. Le procédé à employer pour teindre les textiles était donc ainsi trouvé : on fixait sur la fibre l'indigo réduit par fermentation et on faisait bleuir par agitation à l'air.

Ce curieux mode opératoire est déjà cité par César (*De bello Gallico*), Ovide, Arsamandi, Pline et Hérodote.

Quelques auteurs (1) regardent le réalgar et l'orpiment, comme les premiers réducteurs employés, mais ils doivent être sûrement postérieurs à la cuve de fermentation. De plus, à cause de la toxicité de l'arsenic et de ses dérivés, ce mode de réduction n'a pas survécu.

Les principaux procédés qui ont reçu quelques applications pratiques sont dans l'ordre de leur apparition : la cuve au sulfate ferreux, vers la fin du XVIIe siècle ; la cuve au zinc de Senchs en 1845 ; la cuve à l'hydrosulfite de de Lalande et Schützenberger. Plus tard, des essais intéressants de préparation des cuves par l'électrolyse ont été publiés par Goppelsrœder. En 1873, Fitz étudie la cuve de fermentation et découvre le *bacillus subtilis*, réducteur de l'indigo. Benviat (2) prétend que ce sont des bactéries hydrogénantes qui agissent comme réducteurs. Dans une de nos récentes publications, une série complète d'expériences faites sur les microbes anaérobies a démontré que le *ferment butyrique* peut produire *tout seul*, dans une cuve stérile, la réduction de l'indigo. En réalité, dans les cuves ordinaires de fermentation, ce bacille est assez abondant, mais la prépondérance des autres microorganismes en diminue le pouvoir vital.

La réduction de l'indigo a intéressé Berzélius (1) au XIXe siècle. Il soutenait que l'indigo blanc forme, avec la chaux, une combinaison basique insoluble ; mais aujourd'hui il est établi qu'un excès de chaux n'est pas nuisible et que le colorant ne se précipite pas à l'état insoluble (2). Chevreul (3) a démontré que l'indigo se fixe plus solidement sur la laine, si l'on fait suivre la teinture d'un vaporisage.

En 1861 Sak, de Wesserling (4) admet la fixation purement mécanique de l'indigo sur les fibres textiles et croit que l'acétate d'alumine détermine une adhésion plus complète. En 1864, W. Crum (5) regarde la teinture dans la cuve d'indigo comme produite par une attraction moléculaire et croit que la porosité des fibres et la durée du bain ont une grande influence sur l'intensité de la coloration. En juin 1870, apparaît un important perfectionnement : il consiste à employer le chlorure de zinc, ce qui donne plus d'intensité à la couleur, (E. P. 1758, E. de Vervirne). Citons enfin la cuve à l'indigo-indophénol de H. Kœchlin, qui a eu beaucoup de succès, et nous aurons passé en revue les principales préparations employées pour la teinture à l'indigo.

Dans ces dernières années, on a commencé à étudier l'énorme résidu qui se forme au fond de certaines cuves (6) et, aidé par la théorie de Georgewics, on suppose maintenant qu'entre

(1) Von Georgiewics, *L'indigo au point de vue théorique et pratique*, 1892.

(2) *Etude sur la fermentation des cuves d'indigo.*

(1) *Traité de chimie*, vol. VII, p. 209.

(2) *Encyclopédie scientifique — Prud'homme*, Teinture, p. 91.

(3) *Comptes rendus de l'Académie Sc.*, novembre 1846, n° 21.

(4) *Bulletin de la Société Chim.*, 1861, rapport fait à la Soc. ind. de Mulhouse.

(5) *Bulletin Mulhouse*, 34, p. 385.

(6) D. R. P., 62.995, 26 juin 1891.

l'indigo blanc et la laine, il doit y avoir un lien plus fort qu'une simple fixation mécanique.

BINZ et RUNP (1) sont d'avis qu'il faudrait savoir, pour utiliser complètement l'indigo d'une cuve : 1° combien de colorant sera réduit ; 2° combien de colorant sera détruit par réduction trop avancée ; 3° combien de colorant est retenu par le résidu insoluble ; 4° combien on récupérera de colorant par traitement du résidu ; 5° quelle quantité de colorant se fixera sur la fibre ; 6° quelle quantité sera perdue par le lavage. Les chiffres trouvés par eux nous donnent une idée de la manière dont le colorant se fixe sur la fibre de coton en cuve à l'hydrosulfite de soude :

Quantité fixée sur fibre de coton	87,80
— trouvée dans l'eau de lavage...	11,24
Pertes, par différence	0,87
	100,00

A. BINZ ne pense pas que la réduction de l'indigo soit due à l'hydrogène provenant de l'action du zinc sur l'alcali ; car, d'après ses expériences et au bout d'un certain temps de fonctionnement, c'est dans la cuve où il avait été produit le moins d'hydrogène que la réduction était la plus complète. Plus tard, il publie que l'hydrogène naissant peut parfois réduire l'indigo à chaud, mais jamais à froid.

Au contraire, le zinc réduit bien, même à froid, ce qui fait supposer qu'il se forme une combinaison intermédiaire : *l'indigo blanc-zinc*.

BINZ en collaboration avec RUNG, a étudié l'influence des différents alcalis sur l'intensité de la coloration. Ils ont trouvé par des expériences comparatives que si l'on remplace la soude par la chaux, la coloration de la fibre baisse. L'intensité est moitié plus faible avec 0,4 à 0,7 0 0 de soude.

Ils supposent que la durée de la teinture ainsi que celle de l'oxydation à l'air n'a pas d'influence sur l'intensité de la coloratoin, et que la fibre sort de la cuve chargée de la combinaison *indigo blanc-calcium*. Quand on emploie le mélange des deux alcalis : chaux et soude, il peut, par exception, rester aussi dans la fibre la combinaison : *indigo blanc-sodium*. Ces auteurs ont constaté que, contrairement à l'opinion de Berzélius il ne reste pas de combinaison insoluble d'indigo blanc et de chaux dans le dépôt de la cuve au zinc et à la chaux. La coloration jaune de ce dépôt n'est pas due à une précipitation du colorant, comme on le supposait auparavant ; elle est produite simplement par une illusion d'optique, car, si on introduit dans la cuve des morceaux de porcelaine blanche, ils paraissent également jaunes.

Une réduction plus avancée, provenant d'une action trop prolongée de la chaleur sur la cuve au zinc et à la chaux, peut être la cause d'une perte d'indigo blanc par insolubilisation.

La soude caustique exerce sur l'indigo bleu une action curieuse décrite par BODLANDER. L'indigo bleu, en suspension dans l'eau distillée, est précipité quantitativement par quelques gouttes de soude caustique.

BINZ et RUNG font cadrer ce phénomène avec leur théorie et supposent que l'indigo, arrivant en contact très intime avec le zinc, s'y unit temporairement pour former *l'indigo blanc-zinc*. L'indigo blanc-zinc a du reste été isolé par ces chimistes sous forme de cristaux très petits, en n'employant dans la cuve que la quantité d'alcali strictement nécessaire.

MANCHOT et PERSOZ, se rappelant le fait trouvé par SCHŒNBEIN, en 1860, de la production d'eau oxygénée dans l'oxydation de l'indigo blanc à l'air, supposent que c'est la réaction suivante qui a lieu :

$$R\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H\end{matrix} + O^2 = R + H^2O^2$$

BINZ réduit l'indigo bleu par la naphtaline bouillante et la poudre de zinc, en opérant sans eau et à l'abri de l'air. Comme la naphtaline ne donne pas d'hydrogène avec le zinc, c'est une preuve de plus de la formation du composé indigo blanc-zinc.

BINZ et RUNG étudient ensuite la cuve à l'hydro-sulfite de soude au point de vue de son alcalinité et de la formation des produits de décomposition de l'hydro-sulfite : pyrosulfites, sulfites, thiosulfates, etc. Ils constatent qu'un excès d'alcali diminue l'intensité de la teinture et que cette diminution est plus sensble avec la laine qu'avec le coton. Des additions de Na Cl, SO^4Na^2, $S^2O^3Na^2$ n'augmentent pas l'intensité de la coloration si la quantité d'alcali contenue dans la cuve n'est pas supérieure à celle qui est juste nécessaire à la formation de l'indigo blanc. Au contraire, s'il y a un excès d'alcali, ces produits augmentent beaucoup l'intensité de la coloration qui est doublée par une proportion 1,8 0 0 de chlorure de sodium. Comme le sel n'est pas absorbé par la fibre, on peut en augmenter la proportion jusqu'à 3 0 0, à la condition d'élever également la dose d'alcali : il devient alors possible de teindre une quantité de textile beaucoup plus considérable.

La marche de la teinture en cuve à l'hydrosulfite est influencée par la décomposition de ce sel, et les produits auxquels il donne naissance

(1) *L'indigo*, p. 50, 1892.

sont d'autant plus nuisibles qu'il existe une plus grande quanttié d'alcali libre. Les changements de nuance qui se présentent si souvent avec cette cuve sont dûs à cette cause.

M. ZANKER a étudié le rapport qui existe entre l'alcalinité de la cuve et la manière dont l'indigo se précipite sur la fibre. Pour lui, l'indigo se précipite sous forme cristalline ; la fibre est d'autant plus rougeâtre que l'alcalinité de la cuve est plus prononcée, et elle est d'un bleu d'autant plus pur qu'il y a moins d'alcali.

Pour le carmin d'indigo, WALTER et BINZ en expliquent la réduction en admettant qu'il y a, non pas fixation d'hydrogène naissant, mais soustraction d'oxygène qui forme une molécule d'eau et combinaison d'alcali à l'indigo blanc ainsi formé. C'est le cas de certaines quinones, comme la tétrabromoquinone, dans lesquelles l'oxygène quinonique est très mobile.

Par analogie dans la cuve au zinc et à la soude, on peut admettre que l'indigotine donne avec la soude un produit d'addition qui, traité par le zinc, donne de l'hydrate de zinc et de l'indigo blanc-sodium.

$$1^{\circ}\ C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,NaOH = C^{16}H^{10}N^2O^2,\ 2NaOH\ ;$$
$$2^{\circ}\ C^{16}H^{10}N^2O^2,2NaOH + Zn = Zn(OH)^2 + C^{16}H^{10}Na^2N^2O^2.$$

De même qu'ils admettaient, pour le carmin d'indigo, l'existence d'un produit d'addition avec la soude ayant pour formule :

$$C^{16}H^8 \begin{cases} N^2O^8 \\ (SO^3Na)^2 \end{cases},\ 2\,NaOH$$

de même ces auteurs, dans leur travail sur la cuve au zinc et à la chaux, supposent les réactions suivantes :

$$1^{\circ}\ C^{16}H^{10}N^2O^2 + Ca(OH)^2 = C^{16}H^{10}N^2O^2,Ca(OH)^2\ ;$$
$$2^{\circ}\ C^{16}H^{10}N^2O^2,Ca(OH)^2 + Zn = Zn(OH)^2 + C^{16}H^{10}N^2O^2Ca.$$

Mais BUCHERER n'accepte pas la formule ci-dessus donnée pour le carmin d'indigo,car, pour lui, ce produit serait très instable et très vite hydrolisé, sans la présence d'un grand excès de soude caustique. La formule de la combinaison *indigo-calcium* serait également fausse pour la même raison. BUCHERER compare ces corps à la combinaison que donne le sucre avec la chaux : $C^{12}H^{22}O^{11}$, 3 Ca $(OH)^2$, combinaison qui est détruite par l'eau distillée si l'on n'est pas en présence d'un grand excès de chaux.

BINZ a également étudié la rapidité avec laquelle l'indigo pur cristallisé est réduit, comparativement avec l'indigo amorphe et l'indigo en pâte.

Les lamelles d'indigo ont une épaisseur de 0 mm. 0001 et un diamètre de 0 mm. 005, on conçoit donc que, présentant une surface d'action relativement considérable, la réduction doit être fort rapide.

M. DREAPER (1) soutient que l'addition de chlorure de sodium dans la cuve augmente l'intensité de la teinture, et le fait a été expérimenté par M. JUSTIN MUELER (2). MOHLAU et ZIMMERMAN, afin d'avoir moins de perte de colorant, recommandent d'employer des solutions d'hydrocarbonés ou d'albuminoïdes, comme la gomme, la dextrine, la lisalbine, la protalbine, pour maintenir l'indigo à l'état colloïdal et l'empêcher de précipter. M. L. LICHTENSTEIN obtient encore de meilleurs résultats en employant le benzosulfonate de sodium comme colloïde protecteur (3).

On a étudié aussi la *cuve de fermentation* et des expériences avec une *cuve de fermentation* de très petit volume (12 litres), faites par WENDELSTADT et BINZ ont pleinement réussi. Des précautions spéciales avaient été prises, on travaillait à l'abri de l'air et on avait versé sur la cuve une couche protectrice d'un liquide moins dense empêchant le contact de l'oxygène atmosphérique.

Ces auteurs ont déterminé les microorganismes qui se trouvaient dans la cuve au pastel et ont constaté la présence de bacilles, de cocs et d'autres ferments. Des expériences faites avec le *bactérium levans* en vue de faire la réduction à chaud, n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

La *cuve au sulfate ferreux* est la moins employée à cause des pertes considérables d'indigo qu'elle provoque (de 25 à 40 0/0), ainsi que l'ont observé BINZ et MARX. La cause de cette perte n'est pas due à une réduction incomplète du colorant, car la cuve est toujours jaune et le dépôt clair. Il n'y a pas davantage absorption mécanique de l'indigo blanc par le dépôt de chaux, car le kaolin et la pâte de porcelaine ne le retiennent pas non plus, mais ce qui est nuisible, c'est l'hydrate de fer $Fe^2(OH)^6$, qui se forme dans la réduction. On le prouve en additionnant de $Fe^2(OH)^6$, une cuve à l'hydrosulfite de soude : on constate alors la disparition du pouvoir tinctorial. Une réduction trop avancée ou, ce qui en est la conséquence, la formation d'une combinaison insoluble d'indigo blanc et de chaux, voilà la cause la plus commune de la perte du colorant. D'excellents résultats ont été obtenus en remplaçant dans la cuve au sulfate ferreux la chaux par la soude caustique qui ne laisse pas de dépôt : il n'y a plus alors de perte sensible d'indigo. On a également essayé d'additionner les cuves à la soude et au

(1) *Journ. of Chem. Ind.*, 1905, p. 223.
(2) *Bull. Soc. Mulhouse*, 1905.
(3) D. R. P., 152, 907.

sulfate ferreux d'une solution d'acétate de calcium : les résultats obtenus comme rendement et comme homogénéité de la teinture ont été encore plus satisfaisants.

La teinture de la laine en cuve se fait sans difficulté et ce textile ne subit aucune action destructive. Bien plus, d'après les expériences de ténacité faites par F. C. THEIN et par GAVARD la laine teinte en cuve deviendrait même plus résistante. L'hypothèse d'un affaiblissement de la fibre émise par KERTEZ n'est donc pas fondée et doit être la conséquence d'observations faites sur de la laine feutrée, et par là moins résistante.

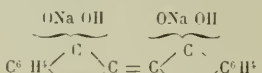
On a tenté de réduire l'indigo par voie électrolytique, mais la théorie de la fixation de l'hydrogène d'électrolyse a été combattue par GOPELSRODER puis par BINZ qui fit de très intéressantes expériences pour élucider cette question. Il employa la cuve au zinc et, comme il savait par ses expériences antérieures que c'est le zinc et non l'hydrogène qui opère la réduction, procéda à l'essai suivant : il fit l'électrolyse d'une cuve à la soude avec une anode en zinc recouverte d'une couche d'indigo bleu et une catode en platine, également recouverte d'indigo. Aussitôt le courant fermé, il se formait à l'anode de l'indigo blanc, malgré l'impossibilité absolue de la formaton d'hydrogène sur cette électrode. Seulement, cette expérience ne réussit qu'avc une solution de soude assez concentrée, car, si elle est trop faible, l'anode se recouvre d'une couche d'hydrate de zinc, empêchant le contact intime de l'indigo et du zinc, et il n'y a pas de réduction.

On peut donc bien conclure que dans la cuve au zinc, ce n'est pas l'hydrogène, mais le zinc qui est le véritable réducteur.

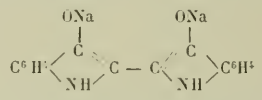
BINZ et MANDOWSKY ont essayé de fixer directement du sodium sur l'indigo (1). Pour cela, ils agitent l'indigo réduit avec une solution d'alcoolate de soude, et obtiennent ainsi *l'ndigo blanc-sodium*. Mais si l'on essaie de faire réagir l'alcoolate de soude sur des fibres préalablement teintes à l'indigo, la réaction ne peut pas se faire, ce qui indique que l'indigo est fixé sur la fibre plus solidement que par une simple action mécanique. Il faut, pour réussir à combiner l'indigo avec l'alcoolate, détruire au préalable la combinaison de la fibre avec l'indigo en traitant cette fibre pendant au moins six heures par des vapeurs chaudes à haute pression.

W. MINAJEFF a étudié la fixation de l'indigo sur le coton, qui se fait toujours d'une façon très constante, ainsi qu'on s'en rend compte par un examen microscopique. Si l'on examine au microscope des fibres de soie artificielle teintes à l'indigo, on remarque celui-ci sous forme d'un précipité très fin. Si l'on trouve parfois des granulations un peu forte, cela s'explique par un manque d'alcalinité du bain grâce auquel de l'indigo blanc a pu se précipiter. Plus tard ces grains d'indigo blanc ont passé au bleu par oxydation à l'air et sont restés à l'état de granulations. Ensuite, BINK et SCHŒDEL, en tenant compte des nouveaux composés d'indigo produits à la Badische Anilin (1) par action des bases alcalines sur l'indigodisulfonate de sodium essaient de donner une *nouvelle explication de la réduction en cuve*. Ils distinguent deux phases dans la réaction :

1° *L'addition d'alcali qui donne naissance à un corps de formule :*



1° *Ce corps, réduit par l'hydrogène, donne l'indigo blanc sodium :*



non par le mécanisme ordinaire de fixation d'hydrogène, mais *par une soustraction d'oxygène*, comme il est aisé de le voir.

Cette explication déjà soupçonnée par LIEBIG, est en opposition formelle avec l'ancienne théorie de la fixation d'hydrogène en milieu acide de BERZÉLIUS (2), DUMAS en 1841 et enfin de SCHLUMBERGER. Un fait très important observé dans la pratique industrielle c'est que la réduction de l'indigo est presque instantanée ; elle est plus rapide encore quand opère sur les dérivés mono et dihalogénés en présence des alcalis. Mais elle est plus lente avec les dérivés tétrahalogénés, ceux-ci étant plus stables (3) et n'étant pas immédiatement détruits par l'addition d'alcool. La réduction de l'indigo par la soude caustique est accélérée par l'alcool, ce qui donne un appui de plus à cette théorie.

Tous ces faits s'expliquent en supposant que l'alcool diminue l'hydrolyse et augmente la proportion de la combinaison indigo-sodique.

La fixation de l'indigo sur la fibre se fait en deux phases :

1° *L'adsorption de l'indigo blanc*, identique à celle des colorants substantifs.

(1) D. R. P., 158, 265.

(1) D. R. P., 158,625.

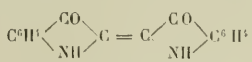
(2) *Traité de chimie*, 3e éd., 7, p. 204.

(3) GRANDMONGIN et BATTEGAY, *Tables de coloration des cuves*, 1911, p. 5.

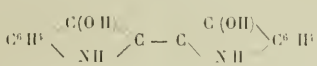
2° *L'oxydation de l'indigo blanc* ainsi fixé.

Première phase. — Si l'on admet la théorie chimique de la teinture, on peut supposer que l'indigo blanc forme avec la fibre un composé d'addition.

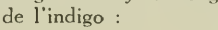
L'indigo bleu, ayant, d'après BAYER, la formule suivante :



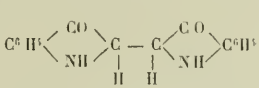
on en déduit pour l'indigo blanc :



Mais ici le doute commence : LIEBERMANN, en acétlyant l'indigo blanc, a obtenu un dérivé acétylé qui ne correspond pas à la formule phénolique de l'indigo de Bayer. Le groupement chromophore de l'indigo :



perd sa double liaison et donne pour l'indigo blanc la formule cétonique :



L'indigo blanc, ainsi représenté, peut former avec les métaux des sels plus ou moins solubles. Les sels alcalins ont une solubilité qui va jusqu'à 40 0 0. Les sels de magnésium et ceux des métaux alcalino-terreux ont une solubilité de 1 à 1,5 0/0. Les sels des métaux tels que le fer et le cuivre sont insolubles dans l'eau.

Deuxième phase. — La deuxième phase, qui consiste dans la fixation de l'indigo sur la fibre, ne peut plus être regardée comme une précipitation mécanique de l'indigo blanc, car les expériences de BINZ et de ses collaborateurs ont prouvé, comme nous l'avons déjà vu, que l'alcoolate de sodium n'a pas d'action sur la fibre déjà teinte, tandis qu'il réagit sur l'indigo appliqué sur les tissus par impression, sans l'aide des agents réducteurs.

La fixation de l'indigo sur le coton a été expliquée par HALLER en faisant abstraction des pores de cette fibre ; car si l'on n'envisage que la porosité, ces pores pourraient être remplis tout aussi bien par une matière indifférente que par un colorant et il ne serait plus alors possible d'en ajouter d'autres. Après avoir teint du coton avec de l'indigo, ce chimiste lui a fait absorber une matière pigmentaire comme le bistre de manganèse : l'examen microscopique lui a montré fixés dans les cavités les grains du colorant surajouté. Ce fait prouvait du reste être prévu en songeant que *la porosité n'est pas la seule cause qui retient la matière colorante dans la fibre.*

Nous voyons que la fibre teinte avec de l'indigo peut très bien recevoir une couleur pigmentaire, mais l'expérience inverse ne réussit pas ; c'est ainsi que des fibres ayant préalablement reçu du chromate de plomb, de paranitraniline, ne laissent plus pénétrer l'indigo.

En s'appuyant sur ces résultats, l'auteur explique de la façon suivante la théorie de la teinture dans la cuve d'indigo. On teint non en une seule fois, mais en passant plusieurs couches, c'est-à-dire qu'une fois la fibre teinte par un premier passage dans la cuve, on la plonge une deuxième fois : alors la fibre ayant du pigment bleu d'indigo à sa surface, va attirer une certaine quantité d'indigo blanc qu bleuira à son tour par oxydation. C'est le même phénomène qui se passe dans l'action du mordant au chrome sur une fibre préalablement imprégnée de tanin. Si l'on trouvait une substance qui fasse diminuer les dimensions des particules de l'indigo blanc, la résistance au frottement augmenterait et la teinture deviendrait plus solide (1).

D'après HALLER, les pigments se déposent dans la paroi cellulaire comme des micelles, car le dichroïsme de la fibre de coton disparaît à la lumière polarisée. Mais ce fait a été totalement contredit par KOLBE quelque temps après la publication de ces résultats ; HALLER aura dû travailler avec un polarimètre dont les nicols étaient croisés et n'aura vu que les couleurs d'interférence.

Dernièrement KNECHT et NAIR (2) se sont occupés de l'action de l'alcalinité du bain sur la teinture en bleu indigo. On savait depuis longtemps qu'un excès d'alcali est nuisible, mais une étude systématique n'avait jamais encore été faite. Ils ont trouvé que l'adsorption de l'indigo blanc par le coton diminue quand l'alcalinité du bain augmente. Il y a maximum d'adsorption quand il y a juste assez d'alcali pour dissoudre l'indigo blanc. L'adsorption diminue quand on élève la température du bain. Il semble que la diminution d'adsorption est due aussi à la suroxydation de l'indigo blanc, avec formation d'eau oxygénée, comme le supposaient HERZOG et MANCHOT (3).

KNECHT et NAIR expliquent la perte de colorant par la formation de peroxyde de sodium qui oxyderait énergiquement l'indigo blanc en donnant naissance à de l'isatine. Ces auteurs comparent le phénomène de la teinture du co-

(1) ROTHELI (dissertation, Zurich, 1898).

(2) *Journ. of Soc. Colourists*, t. XXVIII, p. 281, 1912.

(3) *Loc. cit.*

ton par l'indigo à l'adsorption de l'acide tanique par cette fibre.

Enfin, tout dernièrement, M. FORT (1) compare la teinture en bleu d'indigo avec celles qu'on effectue au moyen des colorants sulfurés et des leuco-dérivés, ainsi que des matières colorantes se fixant directement sur fibre.

PREMIERE PARTIE

Recherches sur l'état physique dans lequel se trouvent les sels d'indigo blanc en cuve

Avant d'exposer nos expériences sur la teinture, au moyen de la cuve d'indigo, nous allons dire quelques mots des appareils et des produits dont nous nous sommes servis.

Nous avons fait choix de la cuve à l'hydrosulfite de sodium et de la cuve au zinc et au calcium afin d'obtenir les deux sels : *indigo blanc-sodium* et *indigo blanc-calcium* qui prennent naissance dans presque toutes les cuves industrielles.

Nous avons employé, en fait de textiles : le coton, la laine et le lin blanchi, en ayant soin de les prendre sous forme de fils très fins et non tordus.

La laine, étudiée par SCHUTZENBERGER, est une protéine à propriétés amino-acides très complexes.

Le lin blanchi, étudié par LÉO VIGNON (2), a des propriétés aldéhydiques, alcooliques et lactoniques.

Nos procédés de dosage de la matière colorante adsorbée par les textiles seront exposés dans la deuxième partie de ce travail. Dans cette première partie nous nous occuperons seulement de l'état physique dans lequel se trouvent les sels d'indigo blanc dans les deux cuves.

Les moyens que nous avons employés pour déterminer cet état sont :

1° La dialyse ;
2° L'ultramicroscope ;
3° L'électrolyse.

1° LA DIALYSE.

La dialyse a été faite au moyen de deux appareils différents, suivant qu'on opérait à froid ou à chaud. Ces appareils permettent d'opérer à l'abri de l'air ou en présence d'un gaz inerte, afin d'empêcher l'oxydation des leuco-dérivés. Nous avons employé comme membranes le papier parchemin, la vessie de mouton, la vessie de poisson, mais les meilleurs résultats nous ont été donnés par l'intestin de veau. Les membranes étaient lavées à l'eau de savon tiède, rincées à l'eau distillée et, avant d'opérer, nous les plongions pendant quelques minutes dans l'alcool absolu.

Comme liquide diffusant nous nous sommes servis de l'alcool absolu qui dissout l'indigo blanc sans dissodre l'ndigotine. Si l'indigo blanc se trouve dans la cuve à l'état colloïdal, il ne passera pas par la membrane, et s'il existe en partie à l'état ionisé il colorera l'alcool.

Nos expériences qui ont duré cinq heures, ont été faites à la température ordinaire et nous ont donné les résultats suivants, avec *la cuve à l'hydrosulfite de sodium*.

A la concentration de 0,5 0/00, il y a sûrement dans la cuve de l'indigo blanc sous deux états : la plus grande partie à l'état colloïdal, puisqu'il ne traverse presque pas la membrane, et le reste à l'état ionisé. Si l'alcool ne se colore pas pendant la dialyse, c'est à cause de la couleur jaunâtre de l'indigo blanc et de la très faible quantité de ce corps ionisé qui traverse la membrane. Le fait que la coloration bleue apparaît après évaporation est dû à ce que l'indigo blanc, n'étant plus alors préservé du contact de l'air, subit alors l'oxydation.

Dans l'expérience faite avec une concentration de 1 0/00, nous n'avons presque plus de coloration après évaporation, ce qui nous indique que l'indigo blanc est presque entièrement à l'état micellaire.

Si la concentration atteint 2 0/00 ou 3 0/00, il n'y a plus du tout de diffusion, l'indigo blanc est donc entièrement à l'état micellaire.

Tous ces faits seront du reste contrôlés par l'électrolyse et l'examen ultramicroscopique.

La dialyse, à chaud, avec la même cuve à l'*hydrosulfite de sodium* et dans les mêmes conditions de concentration qu'à froid a permis de constater que pour de faibles concentrations, l'ionisation est plus forte qu'aux températures inférieures, ce qui est conforme *à la loi d'Arrhenius* pour les sels solubles. L'état micellaire est plus accentué aux fortes concentrations.

Les expériences faites avec *la cuve à la chaux à la température ordinaire et à chaud* ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Le sel *indigo blanc-calcium* de la cuve à la chaux est plus ionisé que le sel *indigo blanc sodium* de la cuve à l'hydrosulfite de sodium ;

2° Cet état d'ionisation s'accentue encore au fur et à mesure que la température s'élève, ce qui est conforme à la loi d'Arrhénius ;

3° Bien que l'*indigo blanc-calcium* soit plus ionisé que l'*indigo blanc-sodium*, l'état micellaire

(1) *Experiments in coton dyeing*. Bradfort, 1912, janvier, p. 25.

(2) *Comptes rendus*, t. XXVII, p. 872.

ne disparaît cependant point et la diffusion est d'autant moins intense que la concentration est plus forte.

2° L'Ultramicroscope.

Nous avons examiné, à l'ultramicroscope, la cuve à l'hydrosulfite et la cuve à la chaux, en opérant successivement à la température ordinaire et à 55° C. Le volume des cuves préparées était de trois litres.

Pour examiner les liquides à l'abri de l'air, de façon à éviter l'oxydation, nous avons adopté le dispositif suivant : après avoir recouvert un porte-objet ordinaire de paraffine, nous avons creusé dans cette paraffine une petite cavité rectangulaire que nous avons recouverte d'un couvre-objet fixé avec un peu de paraffine. Deux trous creusés latéralement dans l'épaisseur de la paraffine nous ont permis d'introduire deux tubes capillaires l'un pour l'arrivée du liquide et l'autre pour la sortie.

Pour faire une observation on commence par remplir les tubes et la cavité du porte-objet d'un courant de CO^2, afin d'éviter l'oxydation. On fait ensuite arriver le liquide en aspirant par un tube qu'on ferme enfin à la lampe.

Les constatations faites avec la cuve à l'hydrosulfite à froid et à 55° C. confirment les résultats de la dialyse et montrent que l'état micellaire augmente avec la concentration.

Avec la cuve à la chaux, à froid et à 55° C. on constate ce que nous avons déjà appris par la dialyse, à savoir que l'indigo blanc-calcium est plus ionisé que l'indigo blanc-sodium.

3° L'Electrolyse.

Dans l'électrolyse des cuves à l'hydrosulfite de soude et à la chaux, les auteurs ont observé des précipitations colloïdales à l'anode, tandis qu'à la catode on voyait un dégagement gazeux d'hydrogène dû à l'action de l'ion Na sur l'eau.

Les expériences avec la cuve à l'hydrosulfite à froid et à 55° C. ont montré que, dans la cuve à l'hydrosulfite de soude, l'indigo blanc-sodium est en partie à l'état colloïdal et que cet état augmente avec la concentration, mais diminue avec la température au profit de l'état ionisé.

Avec la cuve à la chaux à la température ordinaire, on trouve que l'indigo blanc-calcium est presque entièrement ionisé.

Conclusion de la première partie.

Nous pouvons résumer ainsi les résultats obtenus dans nos trois séries d'expériences :

1° L'indigo blanc-sodium et l'indigo blanc-calcium existent dans les cuves, partie à l'état ionisé, partie à l'état micellaire.

1° L'ionisation augmente quand la concentration diminue et quand la température augmente.

3° L'état micellaire augmente avec la concentration et diminue avec la température.

4° Toutes conditions égales d'ailleurs, l'indigo blanc-calcium est plus ionisé que l'indigo blanc-sodium.

DEUXIÈME PARTIE

Essais comparatifs de teinture sur différentes fibres avec des cuves de compositions différentes

1° Examens microscopiques.

Il nous a paru intéressant, avant de commencer nos essais comparatifs de teinture sur coton, laine et lin, d'examiner au microscope ces fibres déjà teintes en bains de concentration déterminée (1 0/00).

Le *coton* est peu coloré et porte des amas d'indigotine en grains très fins. On sait que le coton teint à l'indigo dégorge beaucoup, ce qui s'explique par ce fait que la matière colorante y est fixée pour une partie en amas superficiels.

La *laine* est colorée plus fortement et d'une manière plus uniforme que le coton, on observe très peu de granules d'indigo. Aussi dégorge-t-elle moins que le coton.

La coloration du *lin* est très intense et on ne voit presque point de granules d'indigo, aussi ce textile ne dégorge presque pas.

Si la teinture a été faite dans des cuves de concentration égale à 3 0/00, il y a sur toutes les fibres de grandes quantités de granules et elles dégorgent beaucoup.

Nous n'avons pas observé de différences, au microscope, entre les teintures faites dans la cuve à l'hydrosulfite et celles obtenues dans la cuve à la chaux ; mais il nous semble cependant que les teintures faites dans la cuve à la chaux soient plus fortes.

2° Expériences d'adsorption.

A l'exemple de ce qu'avait fait Léo Vignon (1) pour diverses matières colorantes, nous avons étudié l'adsorption de l'indigo avec l'amidon (correspondant au coton) et la gélatine (correspondant à la laine). Les gelées ont été préparées comme l'indique Léo Vignon et coulées en couches de 25 millimètres. Nous avons fait nos essais avec la cuve à l'hydrosulfite et avons

(1) *Rev. gén. des mat. color.*, 1909, p. 318.

obtenu avec la gélatine, au bout de 3 heures, les résultats suivants :

Avec l'amidon, les expériences manquent de netteté et l'observation est difficile.

Ces essais, joints aux examens microscopiques précédents, nous permettent de conclure que la laine a une assez grande affinité pour l'indigo, puisque la gélatine, qui a une composition chimique analogue, donne avec cette couleur une combinaison très nette.

3° Essais comparatifs de teinture.

a) *Méthodes d'analyse du colorant fixé sur fibre.* — Dans les essais de teinture qui vont suivre et dans la teinture des textiles effectuée en vue de doser la matière colorante, nous avons toujours préparé les cuves exactement d'après leur équation chimique. La durée de l'immersion des fibres était de cinq minutes et elles étaient entièrement plongées dans le liquide au moyen de baguettes recourbées afin d'éviter tout contact avec l'air pendant le trempage. L'oxydation à l'air libre durait quinze minutes, puis nous lavions dans un litre d'eau distillée et laissions sécher à la température ambiante.

Les méthodes de dosage de l'indigo sur fibre sont peu nombreuses et fort peu d'entre elles donnent des résultats exacts.

M. Honig extrait l'indigo du textile en le chauffant pendant une heure avec de l'aniline dans l'appareil extracteur de Zulkowsky. Il précipite ensuite par l'alcool, filtre et pèse. Mais Brilinsky (1) objecte qu'on ne peut pas extraire ainsi complètement l'indigo et que, ce qui est plus grave, 30 à 40 0 0 de ce colorant sont détruits par l'ébullition avec l'aniline. De plus, l'indigo précipité contient jusqu'à 10 0 0 d'aniline qui s'y est combinée.

W. Lenz propose d'extraire l'indigo par l'acide acétique glacial, mais signale que celui-ci entraînera toutes les impuretés à doser. Brilinsky (2) perfectionne comme il suit la méthode de Lenz : après l'extraction on dilue l'acide acétique avec de l'eau et l'on agite avec de l'éther : l'indigo passe dans l'éther et il n'y a qu'à décanter et filtrer. Dans cette méthode qui a toujours donné des résultats satisfaisants, il y a cependant une légère solubilisation des textiles végétaux par l'acide acétique glacial. Mais les dérivés cellulosiques ainsi entraînés sont, comme l'ont montré Binz et Rung, très solubles dans l'éther et peuvent ainsi être facilement séparés. Les mêmes auteurs ont démontré que si cette méthode donne de bons résultats avec les fibres végétales, elle laisse à désirer avec les fibres animales, car, en présence de la laine, une partie de l'indigo est détruite.

A. Renard (1) réduit l'indigo sur fibre par l'hydrosulfite de soude, décante, oxyde de nouveau et recueille le colorant sur filtre. Mais on n'arrive pas ainsi à extraire tout l'indigo de la fibre, à cause de l'affinité de celle-ci pour le leucodérivé qu'elle retient énergiquement. Binz et Rung perfectionnent cette méthode en lavant avec une grande quantité d'eau chaude les fibres déjà décolorées, mais les résultats ne sont pas encore très satisfaisants.

Grossman (2) propose une méthode titrimétrique après avoir précipité les impuretés par du carbonate de chaux.

Knecht (3), se basant sur les brevets de la Basdiche Anilin, propose pour les fibres végétales une méthode gravimétrique qui n'a aucune des causes d'erreur des précédentes. Il traite la fibre par une solution d'acide sulfurique à 80 0/0 qui la détruit et donne avec le colorant du sulfate d'indigo. Si l'on ajoute de l'eau distillée, le sulfate d'indigo se précipite intégralement sous forme d'indigotine qu'il n'y a plus qu'à laver et à peser. Cette méthode, qui est la plus récente, donne des résultats exacts, et c'est celle que nous avons employée pour les fibres végétales (comparativement avec celle de Brylinski).

Pour les fibres animales et spécialement pour la laine la méthode de Mlhoeau et Zimmermann est excellente. Ils dissolvent la laine dans l'acide acétique glacial additionné d'acide sulfurique concentré. On précipite ensuite par l'eau distillée chaude et lave sur filtre l'indigotine à l'eau distillée bouillante pour enlever les impuretés provenant de la laine. Cette méthode ne peut pas être appliquée au coton, car les dérivés cellulosiques sont insolubles dans l'eau et l'on obtiendrait des chiffres trop élevés. Nous avons donc employé cette méthode comparativement avec celle de Renard.

Au lieu de nous servir des filtres ordinaires, nous avons employé les creusets de Gooch avec l'aniante, ce qui permet d'obtenir un travail plus soigné, car Léo Vignon (4) a remarqué que l'amiante n'a aucune affinité pour les dérivés de l'indigo, ce qui permet de faire un lavage très complet.

Essais de teinture avec plusieurs passages.

Dans l'industrie, pour obtenir des colorations intenses avec l'indigo, on plonge plusieurs fois

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1887, p. 41.
(2) *Soc. of Chemic. ind.*, 1905.
(3) *Rev. mat. color.*, déc. 1909.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, vol. VII, 1910, p. 782 et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1910.

(1) [illegible] *Mulhouse*, 1891, p. 43.
(2) *Rev. gén. des mat. color.*, 1899, p. 5.

le textile dans la cuve ; c'est ce qu'on appelle faire plusieurs *passages*. Mais la résistance de la teinture au dégorgeage et au lavage va en diminuant avec le nombre des passages ; aussi était-il intéressant de rechercher le nombre de passages compatible avec une solidité suffisante de la teinture. Nous avons expérimenté sur la cuve à hydrosulfite avec le coton, la laine et le lin, pour deux et quatre passages.

Des diverses valeurs, qui dans le travail original sont consignées dans de nombreux tableaux, on conclut que *c'est avec deux passages qu'on obtient la teinture la plus solide.*

Les essais de teinture jointes aux résultats de l'examen microscopique montrent que le coton est teint superficiellement et irrégulièrement, la lain plus profondément et avec plus de régularité, le lin complètement et très régulièrement. De toutes ces constatations l'auteur tire les conclusions suivantes :

a) La teinture du *coton* en indigo est *peu solide ;*

..*b*) La teinture de la *laine* en indigo est *assez solide ;*

c) La teinture du *lin* en indigo est *très solide.*

Ces faits sont encore mis en évidence d'une façon très nette par des courbes, construites en portant, en abscisses, les concentrations des cuves et, en ordonnées, les quantités de colorant adsorbées.

Ces courbes sont des paraboles dont la courbure est d'autant plus prononcée que l'action physique de l'adsorption l'emporte davantage sur la fixation par combinaison chimique.

Ces courbes sont plus caractéristiques quand la teinture a été faite avec un seul *passage*, et celles qu'on obtient avec la cuve au zinc-calcium ne diffèrent pas de celles qui ont été faites avec la cuve à l'hydrosulfite.

— *L'ascension capillaire.* — L'ascension capillaire, très étudiée en ces derniers temps, et qui a donné naissance aux intéressants travaux de SCHONBEIN, OSTWALD, complétés par ceux de GOPELSROEDER, a été systématiquement observée avec les matières colorantes par FREUNDLICH, BUXTON, etc., et surtout par PELET-JOLIVET (4) a fait connaître la relation qui la lie à l'adsorption.

Notre méthode, comme celle de GOPEELROEDER, consiste à plonger sur une hauteur de *un centimètre*, dans des cuves de volume constant de trois litres, mais de concentrations diverses, de bandes de textiles de un centimètre de largeur. Nous avons opéré sur les cuves à l'hydrosulfite de soude et au zinc-calcium avec le coton débouilli, le coton blanchi, le lin, la laine, la soie, le papier filtre, à la température ordinaire, pendant trois heures.

Des chiffres obtenus on conclut que :

a) L'ascension capillaire dépend de la fibre examinée ;

b) L'ascension capillaire est presque la même pour les fibres de constitution chimique analogue ;

c) Le coton débouilli se tient à part, avec une très faible ascension capillaire ;

d) La cuve au zinc-calcium donne une ascension capillaire moins forte que celle à l'hydrosulfite, l'*indigo blanc-calcium* étant plus ionisé que l'*indigo blanc-sodium*, comme nous l'avons démontré dans la première partie de ce travail.

La comparaison des résultats de l'ascension capillaire qui est inversement proportionnelle à la *puissance* d'adsorption montre que le coton, dont la puissance d'adsorption est plus considérable, le textile pour lequel le colorant est attiré *superficiellement* avec la plus grande force : aussi la teinture est peu solide et il dégorge beaucoup.

Ces propriétés sont plus faibles pour la laine et encore plus faibles pour le lin, il s'ensuit que l'attraction du textile, pour le colorant,est moins superficielle ; aussi ne dégorgent-ils presque pas et la teinture est-elle beaucoup plus solide.

Dans les expériences que nous avons faites, avec quatre passages en cuve, la teinture est très peu solide et dégorge beaucoup.

CONCLUSIONS

I. — En résumant les faits que nous avons démontrés dans le présent travail, nous dirons que le coton est teint d'une façon très intense dans la cuve d'indigo, mais que le colorant n'y est pas solidement fixé. La teinture sur laine est plus solide et la teinture sur lin l'est encore davantage. Mais si le coton est teint plus superficiellement, il est intéressant de savoir qu'il y a sur cette fibre une très petite quantité de matière colorante d'un bleu grisâtre uniforme qui y est très solidement fixée et résiste à tous les agents physiques. A cette petite quantité de colorant correspond pour m la valeur 0,48, assez élevé et très rapprochée de celle de la laine pour laquelle $m = 0,50$. et la courbe correspondante, peu incurvée, se rapproche de la ligne droite, ce qui nous indique qu'il y a une combinaison chimique accentuée.

La combinaison est encore plus accentuée pour la laine et pour le lin. Rappelons, à ce propos, nos expériences sur l'état physique de l'indigo blanc. Nous avons constaté qu'il est ionisé, dissocié à l'état R-CO—Na. Il serait possible

(1) *Théorie de la Teinture*, 1910.

qu'il s'hydrolisât en R-COH et NaOH, quand une action chimique aurait lieu, ce qui expliquerait l'action plus marquée sur la laine de l'indigo blanc qui a un caractère acide ; car, on ne peut pas admettre une salification, vu les propriétés acides que montre la laine envers les colorants basiques. Un cas analogue a été étudié par LÉO VIGNON avec l'acide picrique (1).

Etant admis l'état ionisé de l'indigo blanc, la teinture avec ce colorant s'explique, comme la teinture avec tous les autres colorants étudiés par Léo VIGNON, WALKER, APELYARD et GEORGEIVICS, par la dissociation électrolytique.

Si, maintenant, on considère les observations de M. PELET-JOLIVET, on peut admettre, comme dans la théorie de Perrin (2) — qui expose les règles de l'électrisation de contact, comparée à la précipitation des colloïdes, et qui caractérise les fibres présentant de grandes surfaces, — que les matières colorantes organiques sont dissociées en *ions organiques* et *ions inorganiques*.

L'ion inorganique, très petit poids moléculaire de Na = 13), chargé positivement, et l'ion organique, très grand (poids moléculaire, près de 250), vont se poster à la surface du textile. L'ion inorganique, plus petit, peut s'approcher plus vite de la fibre et la charger positivement. La fibre ainsi chargée attire alors l'ion organique et le colorant est ainsi fixé.

Nous avons vu que la cuve à la chaux teint mieux que la cuve à l'hydrosulfite de soude ; ce fait s'explique très simplement en considérant que dans *l'indigo blanc-calcium, l'ion calcium, bivalent* est plus fortement chargé que *l'ion sodium, monovalent*, de *l'indigo blanc sodium*.

Une confirmation de cette théorie est encore donnée par l'observation suivante : un excès de soude ou de chaux ajouté dans les cuves empêche la fixation du colorant sur les fibres. En effet, ces bases étant dissociées en ions *Ca* et *Na* chargés positivement et en ions (*OH*) chargés négativement, et ces derniers ayant une charge négative supérieure (3) à la charge positive de *Ca* et de *Na*, vont naturellement charger la fibre d'électricité négative. L'ion organique (R-CO), chargé aussi négativement, ne pourra plus être attiré aussi fort par la fibre, puisqu'il sera chargé d'électricité de même signe, et la teinture sera ainsi diminuée.

II. — Le phénomène de la teinture dans la cuve d'indigo peut être considéré comme se passant en deux phases :

1° Fixation du colorant sur la fibre ;

(1) *Théorie de la teinture*, 1910.
(2) *Journ. de Chimie physique*, II, p. 69, et III, p. 50.
(3) PELET-JOLIVET, *Théorie de la teinture*, 1910.

2° Oxydation de l'indigo blanc fixé.

1° La théorie de la *première phase* a été faite plus haut en supposant une action chimique de l'indigo blanc ionisé et en considérant les valeurs croissantes de *m* obtenues avec l'aide des courbes paraboliques. Cette action, faible pour le coton, plus forte pour la laine et pour le lin, n'est pas due à une salification, comme dans les cas observés par Léo Vignon, mais probablement à un composé d'addition formé par la fibre avec le colorant.

L'indigo blanc existe aussi sous forme colloïdale et la quantité de ce corps existant dans cet état augmente avec la concentration. Sous cet état, il n'a aucune influence chimique sur la fibre et se fixe mécaniquement en vertu de *l'attraction particulaire*, phénomène étudié par LÉO VIGNON (1) avec l'amidon, la gélatine, la rocceline et autres matières colorantes (2), et par nous avec l'indigo. Nous avons vu que les teintures obtenues avec l'indigo colloïdal n'étaient pas solides et dégorgeaient beaucoup.

2° *La deuxième phase*, l'oxydation de l'indigo blanc sur fibre doit être expliquée en rectifiant la théorie de GEORGIEVICS (3) qui soutient que par l'oxydation l'indigo blanc est seulement précipité mécaniquement sur fibre sous forme d'indigotine.

Nous avons prouvé que s'il y a une partie de l'indigo blanc qui, étant à l'état colloïdal, s'est précipité mécaniquement sur la fibre, il y en a aussi une autre partie qui, étant ionisée, s'est combinée chimiquement avec la fibre, formant avec celle-ci un composé d'addition. L'air va donc :

1° Oxyder le composé d'addition d'indigo blanc et de fibre, formant ainsi une combinaison intime d'indigo bleu et de fibre très solide ;

2° Oxyder l'indigo blanc colloïdal mécaniquement précipité, produisant ainsi de l'indigotine fixée superficiellement et destinée à dégorger.

(1) *Bull. Soc. chim. de France*, p. 985.
(2) *Influence de l'état colloïdal sur la teinture* (*Rev. gén. des mat. color.*, p. 318, 1909).
(3) *Loc. cit.*

AVIS

Avec le présent numéro, nos lecteurs trouveront encartés, le *Teinturier Pratique* et la *Revue mensuelle du Blanchissage, du blanchiment et des apprêts* qui forment le complément de la *Revue générale des matières colorantes*.

Dorénavant, et jusqu'à nouvel avis, les trois publications paraîtront sous la même couverture.

Le Directeur-Gérant : LEON LEFEVRE.

Paris — Typ. A. DAVY, 52, rue Madame — Téléph. : Save 04.19

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 214. — Tome XVIII — 1er Octobre 1914

LA GUERRE EUROPEENNE ET SES CONSEQUENCES POUR L'INDUSTRIE DES MATIERES COLORANTES ET CELLE DE LA TEINTURE

Par M. LEON LEFEVRE

La guerre européenne — Kolossale erreur d'un empire présomptueux, infatué de sa — toute puissance — en supprimant, presque complètement, les exportations de l'Allemagne, a montré dans quelle dépendance, vis-à-vis d'elle, se trouvent la plupart des autres pays, en ce qui concerne certaines industries, comme celle des produits chimiques et dans cette catégorie, principalement, les matières colorantes artificielles.

J'ai exposé, dans le dernier numéro, la situation faite à l'industrie tinctoriale par la disparition, sur le marché, des couleurs allemandes. De tous côtés, en France, comme en Angleterre et en Russie, on a cherché à remédier à cette situation ; on a échafaudé sur le papier une série de projets, qui, jusqu'à présent, n'ont encore eu aucun commencement de réalisation. Tout cela ne pouvait d'ailleurs concerner que l'avenir. Comment aviser, pour le présent ?

Les teinturiers habiles — il n'y en a plus beaucoup depuis l'extension prise par les couleurs artificielles, dont l'usage, trop facile, a tué le métier — se tirent encore d'affaire avec trois ou quatre couleurs fondamentales, qu'ils manient adroitement, et aussi en ayant recours aux couleurs extraites des végétaux : cachou, campêche, etc.. Les teinturiers qui ne savent plus guère teindre qu'avec les recettes des fabriques allemandes, ont demandé au gouvernement de ne pas fermer les succursales françaises des usines allemandes de couleurs, mises sous séquestres ; et d'autoriser la vente des stocks de ces succursales. Ce qui fut fait, l'Etat en ayant besoin lui-même.

Chose curieuse, ces stocks furent trouvés fort bien pourvus, si copieusement même que l'on se demande s'ils n'avaient pas été renforcés justement en prévision de ce qui se passe aujourd'hui. Cela serait tout à fait conforme aux habitudes allemandes de tout prévoir..., même de faire du commerce, en pleine guerre, avec les belligérants, et — le plus fort — de charger ceux-ci de faire ce commerce, en leur nom, par l'intermédiaire de séquestres qui veillent ainsi aux intérêts des ressortissants allemands, tandis que leurs armées dépouillent les malheureuses populations de la Belgique et du Nord de la France. Ceci bien entendu, n'est qu'une hypothèse, mais ce qui n'en est pas une, c'est l'emploi, en France, à l'heure actuelle, de couleurs allemandes. Au lieu de faire un effort pour s'en passer, — c'était possible en prenant quelques mesures simples — on a trouvé plus commode de continuer les méthodes faciles. Voilà qui promet, la guerre finie. Mais, dira-t-on, nous pourrons alors fabriquer nos couleurs nous-mêmes, et nous passer des Allemands.

Oui, peut-être, mais à la condition de prendre, à l'avenir, quelques mesures énergiques.

Dans la séance du 26 novembre 1914, de la *Royal Society of arts*, où sir W. A. TILDEN, avait lu un mémoire très complet sur la fourniture des produits chimiques, à la Grande-Bretagne et à ses colonies, il a été émis, par M. J. G. JENKINS, ancien premier ministre de l'Australie du Sud, une pensée très juste : « Beaucoup de non-sens ont été dit sur la capture du commerce allemand, une partie de ce commerce peut être prise en ce moment, mais pour la garder, il faudra que les fabricants le méritent ».

Si, en effet, même en guerre, étant absents, les fabricants allemands, parfaitement renseignés sur ce qui se passe en France, par leurs agents, naturalisés de fraîche date, qui y sont restés, défendent encore leurs intérêts près de leur clientèle, à qui on livre, sans même faire

payer de suite, dit-on, les couleurs existant en magasin. — que se passera-t-il la paix signée ?

Evidemment, si on ne prend pas de précautions *spéciales* et *efficaces*, on verra reparaître tous les agents des fabriques allemandes, si insinuants, si souples, si peu scrupuleux sur les moyens à employer pour battre la concurrence.

Ces précautions ne peuvent être que la *prohibition* pure et simple des couleurs allemandes en France.

Certes, le patriotisme devrait suffire à lui seul à effectuer ce boycottage *absolu*, mais il ne faut jamais soumettre certains sentiments à de trop rudes épreuves, mieux vaut les soutenir par des mesures appropriées, le résultat final est plus certain et on n'a pas à tenir compte de quelques défaillances toujours possibles.

Il faut bien admettre, que nous ne pourrons pas, du jour au lendemain, fabriquer toutes les couleurs. On n'organise pas une industrie de ce genre, en quelques mois. Alors, que se passera-t-il dans l'intervalle ?

Les usines françaises et suisses ne pourront pas faire face immédiatement, à tous les besoins qui se manifesteront. Si, dès maintenant, on prenait l'habitude de substituer, aux colorants artificiels, des colorants naturels, chaque fois que cela est possible, on se trouverait mieux armé pour attendre le développement complet de la fabrication française des couleurs d'aniline.

Mais le fera-t-on ? Il est permis d'en douter. Alors ?

Croire que la lutte sera possible entre les usines françaises anciennes ou nouvelles qui auront, soit tout à créer, ou à développer, et les usines allemandes, au capital amorti, ayant un personnel technique d'élite et une organisation commerciale aussi puissante qu'active, c'est aller au-devant de graves mécomptes. Seule la prohibition absolue permettra le développement rapide d'une industrie aussi compliquée que celle des couleurs.

Les teinturiers, et les groupements puissants qui, dans cette profession, visent à des monopoles à grand rendement, voudront-ils faire l'effort nécessaire pour payer un peu plus cher, pendant quelque temps, les couleurs, et même se passer de certaines ? Si l'on en jugeait d'après ce qui se passait avant la guerre, la réponse serait négative, mais les événements aidant, il est possible que la mentalité change, grâce à la haine vouée à ceux qui ont fait massacrer tant de vies humaines pour essayer d'imposer la domination de leur « Kultur ».

Il serait navrant que la lutte terrible engagée, n'aboutit pas, pour nous, à une meilleure et plus haute notion des intérêts de notre pays.

Croire qu'il sera possible de faire une concurrence sérieuse aux couleurs allemandes sans les prohiber, c'est s'illusionner dangereusement.

L'industrie allemande des matières colorantes du fait même qu'elle a, entre les mains, un véritable monopole, est puissamment organisée.

1° *Financièrement.* Le capital des principales usines, une dizaine en tout, dépasse — actions et obligations — 200 millions de francs ; les réserves atteignent et même dépassent cette somme, de sorte que l'on peut dire qu'une somme totale de près de 500 millions est, à l'heure actuelle, engagée dans cette industrie. Usines et matériel sont complètement amortis ou à peu près. Il convient de dire, que la plupart des usines, sauf deux ou trois, produisent, à côté des couleurs, d'autres produits chimiques; acides, alcalis, sels, etc.

2° *Techniquement.* Une longue pratique de cinquante années, une armée de chimistes expérimentés, des installations et des laboratoires très perfectionnés donnent, aux usines allemandes, des moyens d'exécution de premier ordre, quant à la fabrication des matières colorantes et aux recherches nouvelles toujours à poursuivre. Les bibliothèques admirablement complètes ; des études sérieuses de bibliographies permettent aux chimistes d'être constamment au courant de ce qui se fait dans le monde entier. Dans de vastes installations, avec un véritable matériel industriel, des chimistes coloristes, de valeur, étudient les procédés d'application des couleurs et en découvrent de nouveaux.

3° *Commercialement.* L'organisation commerciale des fabriques allemandes est tout aussi remarquable que leur organisation technique. Un réseau de succursales et d'agences, de nombreux voyageurs, véritables chimistes coloristes, visitent constamment la clientèle, se tiennent toujours en contact avec elle, lui procurent des contre-maîtres, des directeurs, l'encerclent pour ainsi dire, de services de toute nature, pour s'en rendre absolument maîtres. On s'en aperçoit aujourd'hui, par le désarroi qui règne dans les teintureries privées de leurs conseillers habituels.

A cet ensemble, il faut encore ajouter les ententes entre usines qui consolident encore leur situation. Le tout forme une formidable organisation douée de puissants moyens d'action, et ayant pris, sur la clientèle, une autorité dont il faudra certainement tenir compte.

C'est contre ce bloc énorme et solide qu'il s'agit d'engager la lutte en développant, sur de larges bases, l'industrie française des matières colorantes.

Le succès est-il possible ?

Oui, si l'on barre résolument l'entrée des couleurs allemandes, en France.

Autrement que se passera-t-il ?

Ceci.

On aidera c'est entendu, les usines existantes, on en construira de nouvelles, pour augmenter la production, on travaillera même à faire des nouveautés, tout cela demandera du temps et il sera bien difficile de rattraper immédiatement l'avance considérable des allemands. Les années s'écouleront, les ressentiments se calmeront et si on laisse faire les Allemands avec leurs moyens persuasifs et tortueux d'action, ils auront vite fait de reprendre leur place et alors ce sera une guerre implacable avec des moyens, auxquels nous, Français, nous répugnons; le résultat se devine, c'est le retour, à bref délai, de ce qui existait avant la guerre.

Est-ce là ce que l'on désire ?

Il faut ajouter encore que si on laisse leurs succursales travailler en France, le mouvement sera beaucoup plus rapide. Et on ne peut empêcher ces succursales d'exister, que si on modifie la loi sur les brevets, qui exige une exploitation des découvertes en France, sans stipuler par qui se fera cette exploitation.

Donc inexorablement, si nous voulons combattre *avec une réelle efficacité*, le monopole allemand de la fabrication des matières colorantes, on en arrive à cette conclusion : prohibition absolue.

A cette prohibition, on peut faire des objections, ayant plus ou moins de valeur, et auxquelles on peut répondre, cela n'entamera nullement l'efficacité de la mesure. Des droits de douane même élevés ne seraient probablement pas suffisants, car il est possible de les atténuer et même de les rendre inefficaces à l'aide des cartels ou des ententes.

La prohibition entraîne une modification de la loi relative à la propriété industrielle ; d'ailleurs si cette loi n'est pas modifiée, l'obligation d'exploiter dans le pays même, les inventions brevetées en France nous rendra immédiatement tributaires après la paix, des succursales françaises des usines allemandes.

Est-ce cela que l'on désire ?

Qui veut la fin, veut les moyens.

Une solution qui concilierait les intérêts en apparence un peu divergents, consisterait à faire des teinturiers des actionnaires des futures usines françaises de couleurs. C'est une solution de ce genre qui fut préconisée en Angleterre (voir *Le Teinturier pratique*, septembre 1914, p. 98) ; elle n'eût pas de succès, (voir aux annexes). Cet insuccès était à prévoir, les Anglais, gens pratiques avant tout, avaient surtout agi en commerçants ; or, dans l'industrie des couleurs, il y a beaucoup d'autres facteurs à envisager, comme on a pu le voir dans l'exposé ci-dessus. C'est par une collaboration étroite de la science et de l'industrie, mais d'une science avertie, tout à fait spéciale, et d'une industrie aux vues larges, le tout uni à une forte organisation commerciale. Si fabriquer est parfois difficile, vendre n'est pas toujours facile.

Les Anglais ont modifié leur projet. A la date du 10 février, le *Board of Trade*, a fait, à la presse, le communiqué suivant :

La Société serait au capital de 50 millions de francs, divisé en actions de 25 fr. Le gouvernement avancerait la moitié du capital, moyennant un intérêt de 4 0 0, cette avance serait remboursable en 25 années. En outre, le gouvernement promet une subvention pouvant s'élever jusqu'à 2.500.000 francs destinée exclusivement à des travaux de laboratoire.

Il faudrait avoir sous les yeux, le projet complet pour le discuter. Toutefois, il n'est pas question des droits de douane protecteurs, qu'avaient cependant réclamés plusieurs chambres de commerce.

Je le répète, tout projet qui ne sera pas étayé par une *prohibition absolue* ou tout au moins par des droits protecteurs très élevés, qui seront difficiles à appliquer à un seul pays, n'aboutira pas, dans la pratique, au résultat que l'on cherche.

En France, on a échangé, entre intéressés, quelques points de vue, des réunions ont eu lieu à Rouen, à Lyon, mais rien n'a été étudié. Il semble, si l'on en juge par ce qu'a dit publiquement un professeur officiel de chimie industrielle, que rien ne sera décidé avant la fin de la guerre.

Quelle erreur ce serait ! Il est vrai que nous sommes tellement habitués aux erreurs, que nous continuons... par entraînement. Ne serait-il pas temps de s'arrêter dans cette voie ?

Annexes

(*Voir page* 288 *l'activité des Etats-Unis*)

I. — ANGLETERRE

L'approvisionnement en matières colorantes

Le projet du gouvernement, pour l'établissement d'une industrie nationale de matières colorantes, n'a pas jusqu'à présent, reçu un accueil enthousiaste, du plus grand nombre des intéressés. Une réunion du comité consultatif eût lieu au *Board of Trade*, le 13 janvier ; après examen de la situation, la réunion fut renvoyée

au 20 janvier. Après cette dernière réunion, on apprit que M. L. B. LEE (*Calico Printers' association*), et M. S. SHARP (*Bradford Dyers' association*), se retiraient du comité conformément au désir de leurs compagnies respectives. Le Comité fut élargi et il procéda immédiatement à la préparation d'un nouveau projet en modifiant les parties financières, sans s'éloigner toutefois des lignes générales du projet primitif, mais en donnant de plus grands avantages aux souscripteurs de la compagnie projetée.

Le fait que le rapport n'a pas été publié a péniblement surpris, étant donnée la diversité des opinions émises sur le sujet, et le grand nombre d'objections faites contre le projet, aussi bien sur le fond que sur les points de détail.

C'est la Chambre de commerce de Leeds qui, dès octobre, suggère, au Comité officiel formé au mois d'août, que l'action gouvernementale pourrait prendre la forme de protection, par des droits d'importation raisonnables, sur les colorants, sans limitation de temps, ou limitée à une période suffisante pour encourager les commerçants à souscrire le capital nécessaire ; elle appela aussi l'attention sur l'exonération des droits sur l'alcool.

La Chambre de Derby préconise aussi la suppression des droits sur l'alcool employé dans l'industrie, elle exprime le vœu que l'entreprise soit privée, que la fabricaiton soit limitée aux couleurs les plus employées et qu'il y ait une entente avec les usines à gaz, etc.

La Chambre de Manchester, prit une délibération désapprouvant le projet.

La Chambre de Leeds, le 5 décembre, exprima l'opinion que le projet ne remédiait pas aux difficultés de la situation, qu'il supprimait toute concurrence et établissait un monopole. La Chambre renouvela son vœu de voir établir, après la guerre, un droit d'importation sur les couleurs, pendant un certain nombre d'années. Le Conseil de l'Association des Chambres de commerce prit une résolution analogue à celle de la Chambre de Leeds.

Le 14 janvier, la Chambre de Commerce de Londres, vota le principe d'un tarif protectionniste, pendant 10 ans, après la guerre, étant entendu que cette protection serait considérée comme un stimulant de l'énergie nationale et non comme constituant un précédent.

Le conseil des directeurs de la Chambre de Manchester, ne put se mettre d'accord sur les droits temporaires à imposer aux couleurs, mais, vu les circonstances exceptionnelles, il admit l'assistance financière de l'Etat.

Parmi les objections faites au projet, il a été indiqué que le gouvernement ne donnait pas une aide suffisante à la future industrie. L'avis fut exprimé que le gouvernement devait souscrire la plus grande partie du capital ou garantir l'intérêt de celui-ci ; le gouvernement acceptant les mêmes risques que les actionnaires.

Les intéressés montrèrent aussi beaucoup d'hésitation à prendre l'engagement de se fournir à la nouvelle compagnie, de produits dont ils ignoraient et la qualité et le prix.

Mr C. DIAMOND, dans le *Morning Post* du 7 janvier, a énuméré quelques unes des objections faites et y a répondu. Dans le même journal, le 19 janvier, le professeur ARMSTRONG a demandé que la Société royale fut appelée à donner son avis. Pour lui, il est impossible d'établir une industrie sérieuse de matières colorantes, sans protection. Le système d'éducation doit être modifié, pour assurer, à l'industrie, l'aide de la science. L'établissement de la nouvelle industrie doit être graduel, car il faut une armée de spécialistes qui manquent, mais en attendant que ces travailleurs soient formés, la garantie du gouvernement doit être donnée à la nouvelle industrie.

Le professeur MELDOLA, président de l'*Institut of chemistry*, dans une lettre adressée au *Times* le 20 janvier, dit que le *Board of Trade. Advisory Committee* n'a eu aucune part dans la rédaction du projet gouvernemental. Il considère que l'échec de ce projet vient de la subordination de la science à l'industrie, alors que le contraire aurait dû exister. Le développement de la grande industrie allemande des matières colorantes est le résultat de l'accumulation, pendant des années, de nombreuses recherches de laboratoire ; ignorer ce fait, et n'en pas tenir compte, dans un proejt de rénovation de l'industrie des couleurs, c'est l'exposer fatalement à un échec.

II. — ITALIE

La guerre et sa répercussion sur les industries chimiques.

M. le professeur G. Gianoli, dans une communication à la société chimique italienne, section de Milan, a montré quels efforts étaient à faire pour permettre à l'Italie de se passer des produits chimiques allemands. En voici un résumé d'après le *Bulletin de la Chambre de Commerce française de Milan*.

« Les obstacles que, dans les circonstances actuelles, l'Allemagne trouve pour se fournir de quelques matières premières indispensables à son industrie chimique ainsi que la réduction inévitable du personnel dans ses fabriques,

éveillent de vives préoccupations dans les cercles industriels italiens, non seulement à cause des effets qui se font déjà sentir, mais encore de ceux, beauocup plus graves, pour l'avenir, si la guerre doit se prolonger longtemps.

L'Allemagne fait tout ses efforts pour conserver le marché italien, mais l'Italie, en songeant à l'avenir, voit surgir devant elle, le problème tendant à éviter la crise à laquelle elle serait exposée si quelques produits chimiques, pour lesquels elle est tributaire de l'Allemagne, venaient à lui manquer ; aussi, doit-elle profiter des conditions actuelles, pour donner une impulsion nouvelle à quelques branches de sa production.

Parmi les produits chimiques que l'Italie importe de l'Allemagne, se trouvent en première ligne, ceux de la grande industrie.

PRODUITS MINÉRAUX. — *Acide nitrique*. — En se basant sur les dernières statistiques de 1913, on trouve que 5963 quintaux de cet acide nitrique ont été importés, rien ne justifie ce fait puisque les matières premières ont la même origine et ne coûtent pas plus cher à l'Italie qu'à l'Allemagne.

Il s'agit sans doute des besoins d'une fabrique de *nitrodérivés* qui ne dispose pas des appareils nécessaires pour la préparation de l'acide nitrique.

Soude caustique liquide. — Les 15.092 quintaux importés de l'Allemagne représentent une petite quantité par rapport aux 162.732 quintaux introduits en totalité, ils pourront être fournis par les fabriques de Brescia et de Bussi.

Carbonate de soude. — Il en a été importé 36.011 quintaux mais la Maison Solvay et Cie installée à Livourne, qui entrera en activité bientôt rendra l'Italie indépendante de l'étranger sous ce rapport.

Il ne sera pas aussi facile, par contre, de remplacer les 3.066 quintaux de *potasse caustique*, ni les 70.054 quintaux de *chlorure de potassium* ainsi que les 4.492 quintaux de *carbonate de soude*, si, l'importation de la Russie était interceptée. Le raffinage des sels obtenus de l'incinération des résidus de la distillation des mélasses fermentées, entrepris actuellement dans l'établissement du doct. Rossi de Legnano, suppléera en partie à la potasse caustique, au chlorure et au sulfate. Dans l'intérêt de l'agriculture, il est urgent de procéder à l'extraction du *sel d'été* ou sulfate double de potasse et de magnésium contenu dans l'eau de mer, en s'adressant pour cela aux salines de l'Etat. Les bons résultats obtenus par les chimistes et les ingénieurs des Gabelles, dans l'organisation technique de la régie du sel et des tabacs, devraient inciter les gouvernants, à entreprendre cette industrie, même quand il n'y aurait pas de bénéfices tout d'abord, afin de ne pas être exposé au danger de manquer de sels de potasse dans le cas où les gisements de Stassfurt viendraient à être inactifs.

Les 15.341 quintaux de *chlorure de magnésium* et les 4.933 quintaux de *sulfate de magnésium* employés dans l'industrie textile et comme matière première pour la préparation du *carbonate* et de *l'oxyde de magnésium*, pourront être produits à l'intérieur avec la giobertite du Piémont, qui permettra également de substituer les 690 quintaux de *magnésie* allemande importés en 1913, si la production de la dolomie avec le procédé Pattison était insuffisante pour les besoins.

Quant aux 46.874 quintaux de *sulfate d'ammoniaque* et aux 3.457 quintaux d'autres *sels ammoniacaux*, on n'aura qu'à demander une plus grande activité aux fabriques de carbure de calcium et à celles de calciocyanamide, les deux composés représentant pour l'avenir la source la meilleure, de l'azote ammoniacal. La production du sulfate d'ammoniaque tiré de la tourbe, dans les établissements de Codigoro et d'Orentano donne aussi de grandes espérances.

Les 5.121 quintaux d'*alumine* et la quantité correspondante de cet oxyde contenue dans les 11.353 quintaux de *sulfate*, devront être demandés aux usines françaises et suisses qui ont adopté le procédé Serpek, si, toutefois, les difficultés techniques, qui en ont retardé l'application, peuvent être surmontées. La fabrique d'aluminium de Bussi qui travaille la bauxite des Abruzzes et qui a adopté le procédé Bayer, pour l'extraction de l'alumine pure, pourra également suppléer en partie pour la matière première du sulfate.

Pour les fabriques de papier, qui consomment la plus grande quantité de sulfate d'aluminium, on pourra recourir au traitement de la bauxite blanche ou du kaolin avec l'acide sulfurique, en séparant la petite quantité de fer entrant en solution sous forme de ferrocyanure, au moment de l'action, comme cela se pratique dans les fabriques anglaises avec le saltcake. C'est une opération très possible avec le degré de dilution auquel on emploie les solutions pour le collage du papier, quand on veut séparer en décantant ou en filtrant le bleu de prusse qui se forme et qu'on emploie pour azurer les papiers d'emballage.

Il est pénible, dit l'auteur, pour un pays comme l'Italie, riche en alumine et en leucite, de se trouver dans l'obligation d'importer 25.699 quintaux de composés d'alumine.

Les 2.250 quintaux de *sulfate de soude* représentent une petite fraction de la quantité totale

importée : 103.719 quintaux. Non seulement le déficit pourra être comblé en intensifiant l'exploitation, actuellement entreprise, des gisements de sel de Glauber, découverts heureusement en Sicile, mais encore il est plus que probable que l'importation totale pourra être réduite.

En ce qui concerne les 16.879 quintaux *d'hypochlorites alcalins* qui représentent la participation des fabriques allemandes, au *trust* international, on pourra les substituer facilement par les produits des fabriques italiennes, déjà solidement organisées, le chlore étant plus qu'abondant dans les usines de soude électrolytique.

Les 7.477 quintaux de *sulfure de sodium* employés par la tannerie et la teinturerie devront être fournis par l'Angleterre, qui en a déjà envoyé l'année dernière 5.610 quintaux, car il s'agit d'un produit pour lequel les matières premières les plus coûteuses sont le charbon et le sel de Glauber dont, nous l'avons déjà dit, la production est actuellement insuffisante.

Quant aux 9.406 quintaux de *sulfate de baryum* artificiel en pâte destiné aux papiers satinés, ils pourront être préparés par la fabrique de Calolzio, dès que les conditions de vente seront améliorées, par rapport au prix plus élevé du combustible nécessaire à la réduction du sulfate. Il n'est pas hors de propos de rappeler que cette préparation a été tentée par plusieurs industriels, mais le produit n'a pas été satisfaisant, soit à cause de l'état physique du précipité, soit à cause du lavage imparfait, soit à cause de la présence de soufre libre. Tandis qu'en le préparant avec le carbonate de baryum, résidu de l'extraction du sucre des mélasses, la fabrique C. Palazzi, de Milan avait réussi, il y a quinze ans déjà, à satisfaire sa propre clientèle.

La production économique du *sulfure de sodium et du sulfure de baryum* ainsi que celle des 32.255 quintaux de *trimétasilicate de sodium liquide* qu'on transforme en sirop dans les usines nationales, on devra avoir recours à l'emploi des fours à récupération de chaleur, car si la consommation de combustible a été trois fois plus grande qu'elle n'aurait dû être, dans les installations d'essais faits en Italie, on ne doit l'attribuer qu'à l'emploi des fours ordinaires à réverbération.

La tentative de fabrication du *silicate de soude* faite à la Bovisa, près Milan, avec un four à manche, c'est-à-dire en chargeant du sable, du sulfate de soude et du charbon dans un cubilot, ne pouvait donner aucun résultat, attendu qu'il suffit de quelques petites quantités d'alumine et de bases terreuses comme celles contenues dans le coke, pour empêcher que le silicate ne s'hydrolyse et ne prenne l'état colloïdal.

Dans les 1.522 quintaux de *sulfites* importés, il est plus que probable que les *hydro-sulfites* sont aussi compris. Pour les premiers, la production ne fait qu'augmenter dans le pays et pourra bientôt suffire aux besoins ; pour les seconds, nous savons que la question est étudiée.

Les sels de *strontium*, recherchés des fabricants de feux d'artifice, étant tirés de la *Celestina* de Sicile, rien n'empêche qu'ils soient préparés en Italie, dans le cas où l'usine de Dessau cesserait de produire le sulfure de strontium.

On devrait trouver dans le pays les 5.645 quintaux de *chlorure d'étain* (pinck salt) qui pourraient manquer pour la charge des soies, si l'usine Goldschmidt ne pouvait se procurer les rognures de fer blanc et le métal nécessaire. Le système de préparation, fondé sur l'action du chlore sur l'étain des déchets de fer blanc a déjà été expérimenté en 1876 dans la teinturerie de Côme, mais, à cette époque, comme on devait préparer le chlore avec l'acide muriatique, le procédé avait paru peu rémunérateur. Par la suite, à Milan et en Ligurie, des usines furent installées pour extraire l'étain du fer blanc par un procédé basé sur l'électrolyse, mais les résultats économiques ne furent pas satisfaisants et la fabrique Goldschmidt même a abandonné ces méthodes pour le système du chlore qui est d'une application facile partout où l'on électrolyse le sel commun.

Aux 18.011 quintaux *d'oxyde de fer* importés en Italie, l'Allemagne participe seulement pour 2.866 quintaux : aussi pourra-t-on y pourvoir facilement.

Il faut, cependant, rappeler le fait qu'en calcinant les cendres des pyrites avec du sulfate ferreux ou ferrique, finement moulu, on obtient du *colcotar* d'une belle couleur rouge, ce qui nous semblerait devoir permettre de n'avoir pas recours à l'étranger.

Produits organiques

En utilisant la *potasse* contenue dans les lies et dans le tartre, ce que fait actuellement la fabrique milanaise d'acide tartrique, il est permis d'espérer que les 917 quintaux de *prussiate de potasse* qui sont nécessaires aux fabriques de tissus imprimés et aux fabriques de couleurs minérales pourront être produits dans le pays, en profitant du peu de solubilité du ferrocyanure de calcium et de potasse, pour récupérer la potasse contenue dans les eaux de décomposition du tartre.

L'importation totale des huiles minérales des huiles de résine et de goudron atteint 580.862

quintaux dont 76.912 viennent de l'Allemagne. Pour les huiles destinées à lubrifier les machines, on ne pourra compter que sur l'augmentation croissante que pourra prendre la production italienne, si les puits de la région de Voghera donnent les résultats annoncés, et, dans tous les cas, pour les huiles de goudron qui manquent, on devra faire appel aux usine de gaz et aux fabriques de coke, pour que la distillation du goudron d'anthracite soit organisée avec soin, soit pour les produits employés pour combattre les parasites des plantes, soit pour en extraire le toluène nécessaire pour préparer le nitrotoluène qui, comme on sait, est le plus important des explosifs, pour la marine de guerre.

Les 10.220 quintaux de *benzine* fournis par l'Allemagne ne pourront être demandés qu'à l'Amérique et la Russie.

Pour les 508 quintaux *d'acide lactique*, on doit se rappeler que la Maison Carlo Erba en avait commencé la préparation, il y a quelques années, et qu'elle en fit l'exportation sous forme de lactates, de sorte qu'elle pourrait pourvoir aux besoins si le produit étranger manquait.

Pour l'acide *salicylique*, (433 quintaux), on a déjà fait des essais de fabrication et il faut espérer qu'on les reprendra.

Il a été importé 1.886 quintaux d'*acide oxalique* ; pour sa fabrication, on a présenté une demande aux gabelles pour obtenir le sucre en franchise, car on a réussi à obtenir un rendement élevé, en modifiant opportunément, un ancien procédé de préparation.

La production des 989 quintaux d'*acide tannique* employés par la teinture et la pharmacie n'a pu s'effectuer à cause du régime fiscal sur l'alcool et conséquemment sur l'éther, à cause des difficultés soulevées quand les dissolvants doivent être distillés. Les législateurs ont subi les influences de leur clientèle électorale, étant accordé des bonifications scandaleuses aux distilleries agricoles et aux soi-disant fabriques de soi-disant cognac. Il faut espérer qu'à présent, on remédiera aux erreurs commises et que, dorénavant, le fisc saura mieux prendre les intérêts de l'industrie chimique italienne, afin de ne plus être obligé d'importer de l'Allemagne 7.440 quintaux d'*acide tannique pur*.

Les 2.151 quintaux d'acétate et de pyrolignites devront être demandés aux Etats-Unis, dont l'Allemagne est tributaire, d'ailleurs pour ces produits.

Les Etats-Unis fournissent déjà pour 23.442 quintaux d'*acétate* pour la fabrication de l'*acide acétique*, sans compter 4.473 quintaux du même acide que l'Italie tirait de l'Autriche-Hongrie.

L'importation des essences naturelles (rose, agrumes, œillets, menthe, etc.) et des huiles essentielles non dénommées se monte à 71.499 kilog. pour une valeur de 800.000 L. : encore, doit-on rendre hommage aux efforts des Frères Rittatore de Turin qui produisent l'essence de menthe, et à la Maison Migone et Cie de Milan, qui a essayé de se rendre indépendante, pour certaines huiles essentielles.

Il est en effet curieux, que l'Italie qui exporte tant de fleurs soit obligée d'importer des parfums des pays du Nord. Les initiatives à ce sujet devraient être encouragées de toutes les manières : par des concours annuels avec primes, établis avec les fonds des académies et des corps constitués. Ces encouragements devraient figurer, en première ligne, pour l'introduction, en Italie, de l'industrie des parfums naturels, laissant de côté les thèmes d'économie générale.

La *farine lactée* a été importée pour 1.533 quintaux ; la Société locale d'hygiène, s'appuyant sur le patriotisme des médecins, devrait recommander de préférence les produits similaires italiens.

Les 18.161 quintaux de *sels de quinine* devront être fournis par les usines de l'Etat et, sauf quelques médicaments, obtenus par synthèse complexe, les usines pharmaceutiques sauront s'organiser pour agrandir le cercle des produits qu'elles préparent avec succès. Mais, pour que toutes ces innovations réussissent, il est nécessaire que les capitalistes soient assurés que, une fois cette crise passée, la concurrence étrangère ne pourra plus reparaître avec des prix au-dessous du prix de revient.

L'importation de l'*huile de coco*, de l'Allemagne, a décuplé tout à coup, depuis la fermeture de la raffinerie de Corsico et a atteint 12.784 quintaux. Il est plus que probable qu'il ne s'agit pas d'huile naturelle, mais d'huile ayant subi la désacidification et la déodorisation, afin de pouvoir être mélangée au beurre ou à la margarine. Or, comme le marché principal de l'huile de coco est à Marseille, c'est donc à cette source qu'il faudra se pourvoir.

Les 2.763 quintaux d'*acide oléique* provenant de l'Allemagne ne sont qu'une partie assez faible des 61.593 quintaux de l'importation totale.

Pour la fabrication des *savons*, l'oléine pourra être remplacée par le gras d'os, ou bien par l'huile au sulfure décolorée et déodorisée, s'il s'agit de la faire servir à l'industrie de la laine.

Pour les 5.301 quintaux d'*huile d'aniline* et de ses sels, l'Italie devra probablement s'adresser à l'Angleterre si les maisons italiennes qui en avaient entrepris la fabrication, ne sont plus à même de la reprendre.

Couleurs, vernis et encres.

Il est inutile de faire observer que pour les

53.727 quintaux de *couleurs dérivées du goudron*, sèches, ou en pâte, l'Italie doit dépendre de l'Allemagne et compter fort peu sur les fabriques françaises, anglaises et suisses, parce que l'Allemagne a empêché l'exportation de certaines matières premières et que, d'autre part, cette fabrication ne peut être montée en si peu de temps. Il ne faut pas s'illusionner sur la possibilité de commencer dans le pays cette importante branche d'industrie, pour laquelle une culture scientifique et technique, qui ne s'improvise pas, est de rigueur, nous exprimerons un vœu qui, à notre avis, devrait préparer le terrain, pour que l'Italie, dans un avenir prochain, puisse dépendre beaucoup moins des fabriques étrangères et nous voudrions que dans les Instituts de chimie, au lieu de donner aux candidats, des sujets de thèses abstraits, on leur donnât quelquefois des sujets comme les conditions expérimentales pour trouver le meilleur rendement dans la préparation de matières colorantes dont on ignore la technique ou les moyens pour les obtenir.

Quant aux 10.579 quintaux de *vernis sans alcool avec ou sans huile minérale*, importés d'Allemagne, sur un total de 29.400 quintaux, qui entrent dans le pays, il nous semble que l'on pourrait y pourvoir si l'on connaissait mieux l'emploi de la silvine et de l'huile de bois de Chine qui forment la base de la plupart des vernis étrangers fort résistants.

Un des défauts qu'on reproche justement aux vernis italiens est de ne pas résister à l'eau et de ne pas être parfaitement déshydratés ; par ce fait ils ne garantissent pas le fer contre l'oxydation.

Sur les 5.962 quintaux annuels d'encre *d'imprimerie* et à écrire employés en Italie, l'Allemagne en envoie 2.568 quintaux ; il nous semble qu'avec plus d'attention, on pourrait pourvoir à la préparation totale ; il en est de même pour les 9.777 quintaux de *vernis* ou *cirage* pour chaussures, dont l'Allemagne fournit 2.717 quintaux, nous ne doutons pas qu'on puisse s'affranchir de ce tribut, si l'on confie la fabrication à d'habiles chimistes italiens.

Les raffineries du sucre et les fabriques de glycose importent 8.472 quintaux de *noir d'os*, dont 5.299 de l'Allemagne : si ces derniers venaient à manquer, il serait nécessaire d'avoir recours à la carbonisation des os, ce qui pourrait parfaitement se faire dans les fours mêmes de régénération du noir animal en les munissant d'un condensateur pour l'huile de Dippel.

Cellulose, pates de bois.

L'industrie du papier aurait gravement à souffrir si les 328.444 quintaux de *cellulose* allemande et les 17.588 quintaux de *pâte de bois* de même origine venaient à lui manquer, d'autant plus qu'elle ne pourrait pas davantage tabler sur les 318.177 quintaux de cellulose et les 70.792 quintaux de pâte de bois que fournit l'Autriche. La même préoccupation existe pour les *fécules* indigènes et exotiques destinées à l'apprêt, à la préparation de la glucose et de la dextrine et dont l'Allemagne exporte en Italie 23.346 quintaux sur un total de 241.568 quintaux.

Bitumes, charbons.

L'abondance des gisements de calcaires bitumeux en Sicile et dans les Abruzzes, rend étrange qu'on importe 5.847 quintaux de bitume allemand.

Enfin, l'industrie électrotechnique se trouvera dans un grand embarras si les 3.632 quintaux de *charbon spécial* importés sous forme de petits bâtons et de plaques pour les lampes électriques et les dynamos lui faisaient défaut ».

III. — FRANCE

Prohibition de l'exportation de divers produits.

Par décret en date du 21 décembre 1914. — Sont maintenues ou édictées les prohibitions de sortie et de réexportation en suite d'entrepôt, de dépôt, de transit, de transbordement et d'admission temporaire concernant un certain nombre de produits parmi lesquels :

Acétone.
Acide acétique et ses sels médicamenteux.
Acide nitrique.
Acide salicylique.
Acide sulfurique.
Aciers spéciaux.
Alcools amylique, méthylique et éthylique.
Alumine anhydre et hydratée et sels d'alumine.
Aluminium, minerai et métal pur ou allié.
Antimoine, minerai et métal pur ou allié.
Antipyrine.
Aspirine.
Atropine.
Bismuth et sels de bismuth.
Bonnetterie de laine (voir laine).
Bourrette de soie en masse ou peignée et blouses de soie en masse ou peignées, à l'exception des tussahs, fils de bourrette et de blouses de soie non teints, tissus de bourrettes et de blouses de soie pure non teinte, ni imprimée, ni apprêtée.

Brais de résines, colophanes, essence de térébenthine.
Brome et bromures.
Caféine.
Camphre.
Caoutchouc, balata, gutta-percha, bruts ou refondus en masse, y compris les déchets de caoutchouc et l'ébonite.
Carbure de calcium.
Charbon de bois.
Charbons pour l'électricité.
Chloral.
Chlorates et perchlorates.
Chloroforme.
Chlorure de chaux.
Cocaïne.
Collodion.
Cotons et déchets de coton.
Couvertures de laine (voir laine).
Créosote de bois.
Cuivre, minerai ou métal pur ou allié, chaudronnerie et tubes en cuivre.
Déchets de fils de coton.
Eau oxygénée.
Ecorce de quinquina.
Effets d'habillement, de campement, d'équipement et de harnachement militaires.
Etain, minerai et métal pur ou allié.
Ethers sulfurique et acétique.
Farineux alimentaires de toutes sortes, à l'exception du millet, des marrons, châtaignes et leurs farines, du pain de gluten et des pommes de terre de semence en caissettes.
Ferro-chrome, ferro-nickel et tous alliages ferro-métalliques.
Fils de laine.
Formol.
Glycérine.
Goudron minéral et produits chimiques dérivés.
Graisses animales autres que de poissons (suif, saindoux, lanoline, margarine).
Huiles minérales, brutes, raffinées, essences et lourdes (benzine, benzol, toluène, etc.).
Huiles de ricin et de pulghère.
Iode, iodures et iodoforme.
Levures.
Limailles et débris de vieux ouvrages de cuivre, d'étain, de zinc, purs et alliés.
Magnésium.
Mercure (minerai et métal).
Minerais de chrome, de manganèse et de tungstène.
Minerai de fer.
Nickel, minerai ou métal pur ou allié.
Nitrates et nitrites.
Opium et préparations à base d'opium.
Platine.
Plomb, minerai et métal pur ou allié, tuyaux de plomb.
Potassium, potasse et sels de potasse.
Poudres et explosifs assimilés (coton-poudre, coton nitré, nitro-glycérine, fulmi-coton, etc.).
Pyramidon.
Quinine et ses sels.
Sel marin, sel de saline et sel gemme, bruts ou raffinés.
Sels de thorium, de cérium et autres sels de terres rares.
Soude caustique.
Soufre et pyrites.
Sulfonal.
Teintures dérivées du goudron de houille (alizarine, aniline).
Théobromine.
Zinc, minerai et métal pur ou allié.
Toutefois, des exceptions à ces dispositions pourront être autorsées sous les conditions qui seront déterminées par le ministre des Finances.

L'ACIDE BETA-OXY-1-NAPHTOIQUE

Par MM. J. HEILMANN et Cie et MARTIN BATTEGAY (1).

Les acides oxynaphtoïques n'ont guère trouvé d'emploi, jusqu'à présent, dans la production des colorants azoïques sur fibre. La littérature ne signale que le « naphtol D » (2), qui est, sans doute, un mélange de β-naphtol avec l'acide β-oxynaphtoïque 2-3 (p. f. 216° C.) et un acide naphtolsulfonique.

Il sert à engendrer sur la fibre, par copulation avec le sel diazonium de la dianisidine, un bleu au cuivre qui résiste mieux aux acides que le colorant azoïque correspondant avec le β-naphtol seul. Cependant, la solidité de la laque, au savonnage, est inférieure, et elle devient tout à fait insuffisante par l'emploi de l'acide β-oxynaphtoïque 2-3 pur sans β-naphtol. Pour augmenter cette solidité au savon, M. GRANDMOUGIN (3) avait essayé d'éthérifier le groupe « carboxyle », mais le produit ainsi obtenu ne se

(1) *Bull. Soc. industr. Mulhouse*, 1914, p. 267, plis cachetés, nos 2029, 2043, 2045 et 2046, de 1910.

(2) Voir *Rev. génér. mat. color.*, 1913, p. 70.

(3) Voir *Rev. génér. mat. color.*, 1905, t. XI, p. 232 et suiv.

dissout plus suffisamment dans les alcalis pour en permettre l'emploi en foulardage (1).

Dans le présent mémoire, nous consignons une étude sur les applications d'une isomère, c'est-à-dire de l'acide β-oxy-1-naphtoïque. (BEILSTEIN, II, p. 1690 ; *D. R. P.* 31240, 38052, *Frdl.*, I, p. 235-236 ; R. SCHMITT et E. BURKART, *Ber.* XX, 2699 ; R. NIETZKI et GUITERMANN, *Ber.* XX, 1274.)

Sa fabrication a fait l'objet d'un brevet allemand (loc. cit.), et elle consiste à faire réagir, comme pour la production de l'acide salicylique, l'acide carbonique sur le β-naphtolade de soude. Théoriquement, les deux acides 2-1 et 2-3 peuvent se former mais pratiquement l'acide 2-3 ne se produit qu'en petite quantité et seulement en chauffant à des températures plus élevées.

L'acide β-oxy-1-naphtoïque en question n'offre aucun intérêt pour la fabrication des colorants azoïques en nature. La copulation avec les sels diazonium, normalement impossible, a effectivement lieu, et il se forme des colorants identiques aux azoïques dérivés du β-naphtol non substitué : le groupe « carboxyle » cède sa place au radical azoïque.

Cet acide β-oxy-1-naphtoïque, qui n'a donc pas trouvé d'emploi pour cette raison, offre par contre, dans l'impression et dans la teinture de réels avantages vis-à-vis du β-naphtol (2).

Ces avantages sont justifiés par les propriétés importantes de cet acide de former des sels alcalins stables et *non volatils* (hydrolyse ou sublimation) avec les vapeurs d'eau, d'être également soluble dans les alcalis carbonatés et dans l'ammoniaque (à froid, les solutions concentrées séparent le sel d'ammoniaque à l'état cristallin), de précipiter les sels de baryum, de plomb, etc., et de copuler avec la même facilité que le β-naphtol.

Les essais faits jusqu'à présent nous ont permis de constater effectivement l'exécution facile de plusieurs applications (plus ou moins délicates à exécuter avec le β-naphtol). Nous nous réservons la continuation de cette étude dès que nous aurons des quantités suffisantes de cet acide à notre disposition.

COMMUNICATION N° I.

Production d'enluminages colorés sur fonds azoïques.

Pour faire des enluminages sur fonds azoïques, il y a deux façons d'opérer : ou bien on ronge sur les teintures finies, ou bien on imprime sur la préparation en β-naphtol (1) et copule ultérieurement en diazo.

Depuis que l'on possède les hydrosulfites stables, la première de ces fabrications prime les autres, surtout lorsqu'il s'agit de l'impression de petits objets et d'objets moyens.

Pour l'impression de grosses masses foncées, de marine vif ou de gros vert, par exemple, l'on a cependant recours à la seconde manière d'opérer, d'autant plus que l'enlevage de grosses masses foncées et vives à l'hydrosulfite n'est pas sans difficultés pour obtenir des résultats réguliers. Ensuite, la majoration très sensible du prix de revient par l'addition de l'hydrosulfite (pour le rongeage) n'est pas sans importance.

Pour la seconde façon d'opérer — et elle reste toujours en vogue pour la variante marine sur bleu — le β-naphtol carboxylé paraît d'un intérêt tout particulier.

Nous préparons le tissu en foulardant avec le bain suivant :

17 à 20	gr.	acide β-oxy-1-naphtoïque,
24 à 27	»	soude caustique 36° Bé,
60	»	huile rouge (savon de ricin, 45 0/0 huile de ricin),
200	»	eau chaude,
—	»	eau froide.

mettre à 1 litre.

Plus tard, nous reviendrons à la question de l'alcali à employer et à l'addition éventuelle d'émétique, etc.

Nous envisageons :

a) *L'impression de colorants* à cuve, par exemple de la couleur suivante :

200	gr.	indigo brillant *B* pâte,
72	gr.	rongalite *C*,
30	»	glycérine,
700	»	épaississant au carbontae de soude.

Pour fixer cette matière colorante, il faut faire subir au tissu préparé et imprimé un vaporisage de 4 à 5 minutes dans le Mather-Platt exempt d'air. Le β-naphtol non substitué, employé dans ces mêmes conditions, a alors la tendance très prononcée de quitter le tissu (soit par sublimation, soit par hydrolyse et volatilisation avec les vapeurs d'eau), et le rouge obtenu par le passage en bain de diazo est souvent faible et sans intensité.

Avec la préparation indiquée plus haut, on

(1) Depuis le dépôt du pli, K. M. PLESCHKOW a signalé (*Rev. gén. mat. color.*, 1913, p. 72), l'emploi de l'acide β-oxynaphtoïque 2-3 en présence de chlorure de baryum pour copuler avec le diazo de la paranitraniline et former un rouge vif.

(2) D. R. P. 238841, du 18 octobre 1910.

(1) Il y a encore l'impression sur tissu blanc, puis ploçage en β-naphtol et teinturr en diazo (JUSTE KŒCHLIN, *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1899, p. 74; J. LANGER, ibid., p. 76; SILBERMANN, II, p. 245), procédé employé fréquemment pour du noir d'aniline sur rouge.

n'a pas cet inconvénient. Elle donne, au contraire, des rouges nourris.

On ajoute, au bain de diazo habituel du bichromate de soude pour oxyder le colorant à cuve (10 gr. p. l.), rince, lave, malte, rince, savonne et sèche (voir les échantillons ci-joints) (1).

Si l'on vaporise comparativement 3 à 5 minutes des échantillons non imprimés, préparés en β-naphtolate de soude et oxynaphtoate de soude, pour les foularder ensuite en diazo, on constate que les extrémités des fils sont presque blancs le long de la déchirure (2) de l'échantillon préparé en acide β-oxy-1-naphtoïque a, par contre, avant comme après le vaporisage, les fils teints de part en part.

b) *L'impression de couleurs au tannin* (Rolffs D. R. P. 113 238, 116 694). On ajoute à ces couleurs des quantités de tannin qui fixent, d'une part, la matière colorante, et qui empêchent, d'autre part, la copulation avec le diazo. Après impression de la couleur au tannin sur le tissu préparé en naphtol, il est important, pour la solidité de la laque, de procéder à un court vaporisage dans le MATHER-PLATT ou à un séchage énergique, mais la grande sensibilité du β-naphtolate de soude occasionne alors facilement du mauvais rouge.

La nouvelle préparation (voir plus haut), à laquelle on peut ajouter, avant de mettre au litre :

3,2 gr. émétique,
100 » eau,
3 » soude caustique 36° Bé,

évite aisément cette difficulté.

Nous imprimons, par exemple :

35 gr. violet moderne poudre (Durand et Huguenin),
150 » eau chaude,
50 » acétine 1/1,
7 » graine de Perse 30° Bé,
10 » rongalite C,
500 » épaississant amidon-acide adragante, à froid :
{ 100 » tannin,
{ 120 » eau,
25 » acétate de chrome 19° Bé.

Après séchage, on vaporise 4 à 5 minutes au MATHER-PLATT et teint dans le bain habituel de diazo qui contient, en plus, 20 gr. de bichromate de soude par litre. On lave, malte, savonne et sèche (voir les échantillons ci-joints).

c) *L'impression de bleu dianisidine avec persulfate.* — L'oxynaphtoate de soude est facilement détruit par le persulfate d'ammoniaque par un court vaporisage (1) au MATHER-PLATT et surtout en présence d'un peu de savon de ricin.

Le passage en diazo de paranitraniline teint ensuite en rouge les endroits non imprimés.

Il est préférable d'employer le sel diazonium de la *paranitroorthoanisidine*, vu sa grande insensibilité vis-à-vis du cuivre (provenant de la couleur d'impression). Et même sur β-naphtol, ce diazo est plus avantageux par le fait que le diazo de paranitroorthoanisidine donne, sur des préparations relatvement faibles en naphtol, des rouges intenses.

COMMUNICATION II.

L'acide β-oxy-1-naphtoïque forme, comme nous l'avons déjà mentionné, des sels alcalins très stables.

Ainsi, le sel monosodique (*COONa*), obtenu par neutralisation avec le carbonate de soude, peut être chauffé en solution aqueuse sans qu'il y ait précipitation. Or, s'il y avait décomposition le β-naphtol se séparerait, vu son insolubilité dans les carbonates alcalins.

Le sel bisodique, qui est, en outre, plus soluble dans l'eau que le sel acide, témoigne cette grande stabilité également vis-à-vis des nitrosamines.

Dans le milieu alcalin de l'isodiazotate, le groupe *COONa*, en maintenant sa place, empêche également la copulation.

Le sel monosodique, par contre, a l'air de se neutraliser au détriment de l'isodiazotate. Le diazohydrate est mis en liberté, et il a alors une forte tendance à former le colorant azoïque et du carbonate de soude.

Dans le cas du sel bisodique, les opérations de finissage, après l'impression de la couleur, créent des circonstances analogues et donnent lieu à la formation de la laque.

Dans nos essais, nous avons employé comme nitrosamine celle de la paranitroorthoanisidine, introduite dans l'impression par K. Dziewonski (2).

Les couleurs d'impression que nous indiquons plus bas, sont restées en observation dans de verres à précipiter, pendant de nombreux jours.

Nous avons pu constater leur stabilité remarquable. Seule, la couche de couleur qui a coulé

(1) Les mêmes considérations s'appliquent au procédé d'impression de colorants à cuve avec glucose et alcalis caustiques où l'alcali empêche la copulation du diazo : D. R. P. 108504, W. GANDOURINE.

(2) Par une très forte addition de savon de ricin à la préparation en β-naphtol, on peut atténuer ce phénomène.

(1) Sur β-naphtolate de soude l'impression de dianisidine diazotée, plus cuivre et persulfate, a été exécutée, en Antriche, avec un court passage à basse température dans le MATHER-PLATT avant le passages en diazo de paranitraniline.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1908, procès-verb. de nov.

le long de la paroi du récipient et s'est desséchée à l'air, est devenue rouge.

85 gr. nitrosamine,
6 » soude caustique 36° Bé,
550 » adragante *S* ou épaiss. AS,

517 gr. adragante 1/10,
30 » huile p^r rouge 50 0/0,
3 » soude caust. 30°,
200 » amidon de maïs,
700 » eau,
50 » huile de ricin,
10 » oleïne,
après cuisson :
700 » adragante 1/10,
10 » soude caustique 36°,
100 » huile p^r rouge 50 0/0,
20 gr. acide β-oxy-1-naphtoïque,
25 » eau,
28 » soude caustique 36°,
8 » aluminate de soude 35° Bé,

732 gr.

à couper selon la gravure.

Après impression, on sèche, laisse reposer quelques heures, acide avec 3 à 5 gr. acide chlorhydrique par litre, on passe de suite par un bain bouillant de bichromate 10/1000, lave, savonne et sèche.

La couleur suivante, avec acétate de soude, peut être passée de suite au MATHER-PLATT, surimprimée de noir d'aniline, qu'elle réserve ; laver, savonner et sécher.

85 gr. nitrosamine,
6 » soude caustique 36° Bé,
100 » acétate de soude dissous dans
500 » épaississant *AS*,
20 » β-oxy-1-naptoïque,
25 » eau,
28 » soude caustique 36° Bé,
8 » aluminate de soude 35° Bé,

772 gr.

à couper selon la gravure.

On peut également ajouter à notre couleur du chromate, pour produire l'enlevage sur indigo, tel que Dziewonski l'a exécuté (1).

N. B. — Dans le D. R. P. 203702, « THE CALICO Printers Association Limited » et le Dr E. FOURNEAUX indiquent l'emploi de l'acide β-naphtolsulfonique 2-1 (acide ARMSTRONG-NIETZKI-TOBIAS) pour le mélanger comme sel basique de magnésie aux isodiazotates de magnésie des bases diazotables.

La couleur d'impression qui correspond à ce principe, renferme :

(1) Loc. cit.

400 gr. couleur *A*,
137,5 » couleur nitrosamine,
10 » acétate neutralisée,
100 » sol. de sulfate de magnésie et citrate de magnésie 12°,2 Bé,
297,5 » épaississant,
55 » pâte de phosphate de calcium.

Couleur A.

500 gr. épaississant,
50 » acide ricinique,
50 » térébenthine,
300 » mordant de nitrosamine 30 0/0 = sel de magnésie de l'acide ARMSTRONG-NIETZKI-TOBIAS,
100 » eau,

1.000 gr.

Epaississant

300 gr. amidon de blé,
2.000 » eau,
1.000 » adragante 6 0/0,
150 » huile de ricin,

3.450 gr.

Couleur nitrosamine.

ajouter à :

840 gr. nitrosamine spéciale 30 0/0 = (sel de magnésie),
8 » urée dissoute dans
16 » eau et ajouter peu à peu
136 » sulfate de magnésie crist.,

1.000 gr.

Solution de sulfate de magnésie et citrate de magnésie.

Dissoudre : 89,5 gr. sulfate de magnésie cristallisé,
76,5 » acide citrique dans
450 » eau, refroidir et ajouter
34 » carbonate de magnésie,

1.000 gr. de solution 12°,2 Bé.

Pâte de phosphate de calcium.

Préparer

a) 219 gr. chlorure de calcium cristallisé ou 100 gr. d'anhydre,
2.000 » eau.

b) 348 » phosphate de soude cristallisé,
2.000 » eau.

Chauffer les deux solutions à 65-70° C., ajouter *b* à *a*, laisser déposer, décanter et laver.

Le précipité = 1150 gr. contenant 11,2 0/0 cendres.

Nous ajouterons que cet acide ARMSTRONG-NIETZKI-TOBIAS qui, par sa préparation, est difficilement exempt d'acide crocéïque ($OH.SO_3H$2-8), forme, avec les sels diazonium, des sels très stables et peu solubles dans l'eau. D. R. P. 93305, Frdl, IV, p. 685.)

Communication N° III.

Tissu préparé en β-oxynaphtoate et surimprimé avec noir d'aniline.

Nous employions dans les essais comparatifs entre le β-naphtol et l'acide β-oxy-1-naphtoïque un bain de placage ou foulardage qui contenait cet acide sous forme de sel bisodique, neutralisé par la soude caustique.

Nous ajoutions à cette préparation de l'émétique, quand nous surimprimions des couleurs basiques, pour les fixer.

Cette addition de sels antimoniques est toujours avantageuse — pour le sel bisodique ainsi que pour les sels monosodique et ammoniacal — quand le tissu préparé doit séjourner longtemps avant son emploi.

La présence de savon de ricin est très favorable (excepté peut-être pour le grenat d'α-naphtylamine), et son effet est le même que dans l'emploi du β-naphtol non substitué.

Les échantillons ci-joints font voir l'effet comparatif des sels bisodiques, monosodique et ammoniacaux sur la qualité d'un même rouge de paranitraniline.

Il est évident que, pour virer vers un rouge bleuâtre, l'addition de sel pour nuancer *F* (1), ou, s'il s'agit du bleu de dianisidine (2), le mélange avec l'acide β-oxy-3-naphtoïque p. f. 216°, n'offrent aucune difficulté.

La composition des différents bains est la suivante :

A.

20 gr. acide β-oxy-1-naphtoïque,
25 » eau,
28 » soude caustique 36° Bé,
175 » eau chaude,
35 » savon de ricin (*Na*) 45 0 0,

1 litre.

B.

20 gr. acide β-oxy-1naphtoïque,
25 » eau,
28 » soude caustique 36° Bé,
175 » eau chaude,
35 » savon de ricin (*Na*) 45 0 0,
3,2 » émétique,
100 » eau,
3 » glycérine,
3 » soude caustique 36° Bé,
mettre avec eau froide à

1 litre.

C.

20 gr. acide β-oxy-1-naphtoïque,
175 » eau chaude,
6 » soude Solvay,
75 » eau chaude,
35 » savon de ricin (*Na*) 45 0/0,
mettre avec eau froide à

1 litre.

D.

20 gr. acide β-oxy-1-naphoïque,
172 » eau chaude,
6 » soude Solvay,
75 » eau chaude,
35 » savon de ricin (*Na*) 45 0/0,
3,2 » émétique,
100 » eau,
3 » glycérine,
3 » soude caustique 36° Bé,
mettre avec eau froide à

1 litre.

E.

20 gr. acide β-oxy-1-naphtoïque,
20 » ammoniaque (16 0 0 NH_3),
200 » eau chaude,
15 » acide ricinique 16 0 0,
10 » ammoniaque 16 0 0,
mettre avec eau froide à

1 litre et maintenir à 45 50°.

La préparation *E* n'offre pas d'avantage vis-à-vis des quatre autres bains. On est obligé, pour éviter la cristallisation du sel ammoniacal, de maintenir le bain à 45 50°.

Comme rendement, les différentes préparations ne donnent guère de différences.

La préparation *C*, avec le sel monosodique, nous paraît la plus intéressante. Elle partage les mêmes propriétés que la préparation au sel bisodique et offre l'avantage d'être moins alcaline, de manière que, par exemple, des noirs d'aniline habituels peuvent être employés sans difficulté.

Nous avons exécuté l'impression simultanée du noir suivant et du rouge de paranitraniline sur les préparations *C* et *E*.

Cuire :
100 gr. amidon de maïs,
75 » amidon grillé,
960 » eau,
40 » chlorate de soude,
120 » sel d'aniline,
à froid :
7 » huile d'aniline et avant l'emploi
40 » pâte de sulfure de cuivre.

Nous avons aussi exécuté l'impression du noir au vanadium sur la préparation *C*, avec teinture en rouge de parantiraniline :

(1) Par analogie avec le naphtol R.
(2) Par analogie avec le naphtol D.

Cuire :
- 90 gr. amidon de maïs,
- 100 » eau,
- 47 » amidon grillé,
- 40 » chlorate de soude,
- 90 » sel d'aniline,

à froid :
- 25 » huile d'aniline,
- 50 » $VOCl_2$ sol. $^1/_{1000}$.

Après impression, on développe le noir au MATHER-PLATT, on le finit, on teint en nitraniline, lave et sèche.

COMMUNICATION N° IV.

Azoïques sur laine.

L'acide β-oxy-1-napthoïque, sous forme de sel bisodique ou monosodique, permet de former sans difficulté, sur laine, des colorants au β-naphtol, tel que, par exemple, le rouge de paranitraniline (C. SCHWALBE dissout, dans le même but, le β-naphtol dans du savon de rivin; rapport de M. TH. STRICKER, *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1906, p. 304 et 305.)

La laine faiblement chlorée (1,2 à 2,4 0 0 de son poids en *Cl* actif est plaqué ou plutôt foulardée avec la préparation *A* ou C[1] (v. communication N° III). Après séchage, on passe lentement en diazo-paranitraniline (100 gr. rouge azophor et 60 gr. acétate de soude par litre) et exprime au foulard. La copulation se fait lentement à l'air. On obtient dans ces conditions, avec 20 gr. d'acide β-oxy-1 naphtoïque, un rouge très corsé, comme le démontre l'échantillon ci-joint.

On peut également employer la laine préparée avec cet acide pour y imprimer du rouge de paranitraniline (voir l'échantillon).

[1] Les bains B et D, avec emétique (voir communication N° III), laissent plus blanche la laine qui séjourne quelque temps.

RAPPORT DE M. E. NOELTING, SUR LES PLIS CACHETÉS, DE MM. J. HEILLMANN ET CIE ET MARTIN BATTEGAY.

L'acide β-oxynaphtoïque $C_{10}H_6(OH)(COOH)$ 2-1 n'avait pu trouver, jusqu'à présent, aucun emploi dans l'industrie. Sous l'influence des réactifs les plus divers, il perd, en effet, son carboxyle et fournit alors les mêmes dérivés que le β-naphtol, dérivés obtenus directement d'une manière plus économique. Il est cependant certains cas où cette production indirecte des colorants du β-naphtol peut offrir des avantages signalés et nous met en mesure d'obtenir des résultats auxquels le naphtol libre ne permettait pas d'atteindre. Ce sont ces conditions que les auteurs des quatre plis cités ci-dessus vous exposent de la manière la plus circonstanciée. Les applications diverses de l'acide β-oxynaphtoïque qu'ils décrivent sont aussi variées qu'intéressantes. Il n'existe, à ce sujet, aucune antériorité; je vous propose, en conséuqence, de demander la publication des plis en question dans notre Bulletin.

NOUVELLES COULEURS ET RECETTES
(SANS ÉCHANTILLONS)

Bien que les circonstances ne se prêtent pas à l'essai de nouveautés, ni à leur lancement, nous continuerons à étudier, sous cette rubrique, quelques couleurs, parues dans les premiers mois de 1914 et dont n'avons pas encore parlé.

BLEU AZOMARINE B. ET R. S.

(*Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz*).

Ce sont deux colorants pour laine, que l'on teint, au bouillon, une heure : en présence de 10 0 0 sulfate de sodium et 2 à 4 0 0 sulfurique. On emploie de 2 à 4 0 0 de colorant. Qualités habituelles de ces colorants.

BRUNTHIONAL FONCÉ D.

(*Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz*).

La teinture, avec ce colorant au soufre, s'effectue de la façon suivante. On dissout, dans l'eau bouillante, avec ou sans addition de sulfure de sodium :

	1er bain	2e bain	3e bain
	—	—	—
	p. 100	p. 100	p. 100
Colorant	10	8	7
Sulfate de sodium sec ..	40	15	5
Carbonate de sodium sec	3	1	1

On teint, une heure, après avoir fait bouillir quelques minutes et laissant refroidir.

La solidité, au lavage, aux acides et à la lumière est très bonne ; la solidité aux alcalis est bonne. Les teintures sont bien unies et résistent au fer chaud.

XYLENCYANOL F. F.

(*Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz*).

Ce colorant est recommandé pour la teinture de la laine et de la soie, ainsi que pour celle des tissus gloria (mi-laine, mi-soie).

La laine se teint comme d'habitude, en présence de sulfate de sodium (10 0 0) et de sulfurique (2 à 5 pour 100).

Les effets de coton ou de soie artificielle, restent blanc.

La soie se teint en bain de savon de dégommage coupé d'acide sulfurique.

Pour les tissus gloria, on opère comme avec la laine, quant aux produits et à leurs quantités. On entre à 50° C. environ et on monte à l'ébullition lentement. L'ébullition est maintenue 20 minutes, puis on arrête la vapeur et continue à teindre pendant une demi-heure. En teignant plus longtemps, en présence de moins d'acide, la laine devient plus foncée. A une température plus basse, la soie se couvre davantage.

SOCIETE INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 7 juillet 1914

La séance est ouverte à 5 h. 1/2.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Binder, Jeanmaire, Nœlting, Henri Schmid, Gust. Schœn, Stalder, Vaucher, F. Weber, Alph. Wehrlin, Ch. Weiss ; total : 11 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1a. *Correspondance.* — Rob.-E. Schmidt remercie de l'accueil cordial que lui a fait le comité de chimie.

1b. *Blanchiment du coton. Etude comparative de l'emploi de la chaux, de la baryte et de la strontiane. Remplacement de la chaux par la strontiane.* Plis cachetés Robert Weiss, n° 1330, du 28 mai, et n° 1334, du 23 juin 1902. Rapport de M. E.-E. Gilliéron. — Le rapporteur conclut à la publication des plis, suivis de son rapport. — Adopté.

2. *Blanchiment de la ramie.* Pli cacheté Robert Weiss, n° 1412, du 14 août 1903. — L'auteur donne un premier traitement au savon additionné d'huile végétale, puis deux lessives de soude caustique à la température de 130°. Il indique ensuite un traitement au savon chargé d'huile minérale, pour faciliter la filature de la ramie.

Renvoyé à l'examen de M. Stricker.

3. *Blanc des tissus imprimés. Procédé pour le ramener.* Pli cacheté Robert Weiss, n° 1418, du 11 septembre 1903. — L'auteur passe les tissus sortant du vaporisage, en permanganate de potasse. Pour empêcher la formation d'alcali caustique, par suite de la réduction du permanganate, il ajoute à ce dernier corps du bicarbonate de soude ou du borax.

Renvoyé à l'examen de M. Stricker.

4. *Blanchiment des tissus de coton. Procédé pour enlever les taches de paraffine.* Pli cacheté Edm. Schmitz, n° 2140, du 29 décembre 1911. — L'auteur a recours à la propriété que possèdent les naphténates alcalins, de dissoudre les huiles minérales et la paraffine.

Renvoyé à l'examen de MM. Scheurer et Walach.

5. *Synthèse de nouvelles bases organiques diazotables, ainsi que de composés phénoliques se copulant avec les diazo. Pli* cacheté Ludwig Paul, n° 1416, du 30 août 1903.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Nœlting.

6. *Indanthrène. Couleurs d' —. Leur association avec les couleurs vapeur.* Pli cacheté Paul Jeanmaire, n° 1428, du 5 décembre 1903. — L'auteur imprime une couleur d'indanthrène, additionnée d'un carbonate alcalin et d'hydrosulfite-aldéhyde. Une telle couleur se fixe par vaporisage, ce qui permet de l'associer au rouge et rose d'alizarine, ainsi qu'aux autres couleurs vapeur. Il faut que la cuve de vaporisage soit parfaitement purgée d'air, ce qu'on réalise en admettant la vapeur par le haut de l'appareil.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Henri Schmid.

7. *Couleurs à l'hydrosulfite NF ou à l'hyraldite A, alcalinisées par le borax.* Pli cacheté Albert Dondain, n° 1456, du 15 mars 1904. — L'auteur remplace, dans les couleurs contenant de l'indigo ou des colorants soufrés, la soude caustique par le borax. Il applique surtout ce procédé, avec succès, dans la fabrication indigo enlevage sur rouge de paranitraniline. Les couleurs se conservent mieux et leur rendement est amélioré.

L'examen de ce pli est confié à M. Henri Schmid.

8. *Indigo et couleurs au soufre. Leur association avec couleurs vapeur.* Pli cacheté Albert Dondain, n° 1456, du 15 mars 1904. — L'auteur commence par vaporiser au Mather-Platt, dans les conditions ordinaires, pendant 4 à 5 minutes. Un deuxième passage dans le même appareil, dans lequel on injecte, avec la vapeur, de l'eau oxygénée, pour réoxyder les colorants réduits. On vaporise ensuite pour fixer les couleurs vapeur.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Battegay.

9. *Laques de graine de Perse. Fabrication des —,* par M. J. Zubelin. — L'auteur fait connaître, dans une note très intéressante, le mécanisme chimique de ces fabrications et les procédés qu'il faut employer pour produire d'une façon régulière les laques jaune canari et les laques orangées, les premières étant à base de xanthorhamnine, les secondes à base de rhamnétine.

Le comité vote l'impression au Bulletin du travail de M. J. Zubelen.

La séance est levée à 6 3/4 heures.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 30 NOVEMBRE 1914

II. — PRODUITS CHIMIQUES

b) Minéraux.

NOUVEAU PROCÉDÉ D'EXTRACTION INDUSTRIELLE DE L'IODE DES ALGUES MARINES (L. Laurent) (B. F. 465.568 du 7 avril 1913-20 juin 1914).

c) Organiques.

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE L'ESTER-ÉTHYL-ACÉTIQUE EN PARTANT DE L'ACÉTALDÉHYDE (Chem. Fur Elektrochemische Industrie) (B. F. 465.965 du 20 nov. 1913-1er mai 1914).

Emploi d'alcoolate d'aluminium en présence d'alumine ou de chlorure d'aluminium sur l'acétaldéhyde.

PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE COMBINAISONS CONTENANT DES DÉRIVÉS D'ACIDES SULFOPHÉNOL-O-CARBOXYLIQUES (F. BAYER). B. F. 476.226 du 16 déc. 1913-7 mai 1914.

On condense des sulfochlorures d'ortho-oxycarboxyliques avec de l'ammoniaque, des phénols, amines, aminophénols et naphtols ou leurs acides sulfoniques ou carboxyliques.

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE SULFOCYANURE DE METHYL-HEXAMETHYLENETETRAMINE (K.-H. SCHMITZ). B. F. 467.619 du 29 déc. 1913-19 mai 1914.

Action, sur l'hexaméthylènetétramine, des éthers méthylés obtenus avec les hydracides halogénés et décomposition des sels formés, par un sulfocyanure approprié.

1re *add.* 18.711 du 31 déc. 1913. 18 juin 1914.

Remplacement de l'hexaméthylènetétramine, par un mélange d'ammoniaque et d'aldéhyde formique.

PROCÉDÉ POUR LA PRÉPARATION DES ESTERS D'ALCOOLS TERTIAIRES (Dr NEUMANN et CHEMISCHE FABRIK c/ J. ZELTNER). B. F. 466.834 du 8 nov. 1913-25 mai 1914.

Action des chlorures d'esters carbonés — sauf ceux du gaz carbonique — sur des alcools tertiaires en présence de bases tertiaires.

PROCÉDÉ POUR LA FABRICATION DE L'ALDEHYDE FORMIQUE (HOLZVERKOHLUNGSINDUSTRIE A.-G.). B. F. 467.076 du 7 janv.-3 juin 1914.

Action sur l'alcool méthylique, en présence d'air de catalyseurs, argent-platine argent-rhodium.

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE SELS PURS ET STABLES DU DIMETHYLE-P-AMINOPHÉNOL ET DU P-OXYPHENYLETRIMETHYLAMMONIUM (SANDOZ). B. F. 467.085 du 7 janvier-4 juin 1914.

Du mélange légèrement alcalin, on extrait le diméthyle-p-aminophénol ; au moyen d'un solvant approprié, puis on précipite la base extraite et la base restée en solution, par un ferrocyanure. On fait cristalliser le mélange des ferrocyanures acides, en présence d'un sulfite alcalin neutre, et on sépare le diméthyle-p-aminophénol à l'état de ferrocyanure neutre..

PROCÉDÉ DE DÉCOLORATION D'ACIDE GRAS (G. PETROFF et G. V. TISCHENKO). B. F. 467.188 du 10 janv.-5 juin 1914.

On procède par insufflation d'air jusqu'à décoloration.

PROCÉDÉ POUR PRODUIRE DE L'ACIDE ACÉTIQUE A L'AIDE D'ACÉTYLÈNE (F. BAYER). B. F. 467.215 du 20 janv.-1 juin 1914.

Oxydation de l'acétylène par le peroxyde d'hydrogène ou le persulfurique en présence de mercure ou de composés mercuriques.

PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'ÉTHERS HALOGÉNÉS DANS LA CHAINE LATERALE DES HOMOLOGUES DU PHENOL (SCHMITZ & [illegible]). B. F. [illegible] du 12 fév.-1 juin [illegible].

Action de l'halogène, en présence des rayons ultraviolets sur les éthers acides des homologues du phénol.

PROCÉDÉ POUR LA PRODUCTION D'HYDROCARBURES ET DE LEURS DÉRIVÉS (BADISCHE). B. F. 468.427 du 13 février-6 juillet 1914.

Action, à 300-400°C., sous une pression de 100 à 120 atm., de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone en présence d'un catalyseur, nickel, osmium, etc.

PSEUDO-CELLULOID — NOUVEAU PROCÉDÉ DE DISSOLUTION FACILE DES HYDRATES DE CARBONE DES MATIÈRES PROTÉIQUES, DE LA CORNE, DE L'OS, ETC., PAR LES DÉRIVÉS ALCALINS DES PHÉNOLS ET LES ACÉTATES ALCALINS SEULS OU MÉLANGÉS (P.-J. CONTANT et J.-B.-F. PERROT). B. F. 467.045 du 6 janv.-2 juin 1914.

On emploie, comme solvants, le phénate ou l'acétate de sodium. La solution filtrée est précipitée par le sulfurique (2 ou 3 0/00) et de sulfate d'aluminium. Le précipité lavé, séché est dissous dans une solution alcoolique de formique ou de lactique, ou autres solvants de la caséine (borate de sodium, ammoniaque, etc.)

III. — MATIÈRES COLORANTES

b) *Minérales (couleurs, peintures, vernis, laques.)*

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE PEINTURE RÉSISTANT AUX INTEMPERIES ET EMPÊCHANT LA ROUILLE (M. BRENNEISEN). B. F. 468.508 du 18 fév.-9 juillet 1914.

Poudre de zinc et vernis huile de lin, sont traités par le chlorhydrique ; on sépare l'eau et ajoute à nouveau du vernis et de la térébenthine. La couleur grise peut être employée immédiatement.

COULEUR ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION (J. GEVERS). B. F. 468.607 du 10 fév.-11 juillet 1914.

Sulfure de zinc	35
Sulfate de baryum.....	20
Oxyde d'aluminium	5
Huile de lin	35
Siccatif	2,5
Essence	2,5

PROCÉDÉ POUR LA FABRICATION DE MATIÈRES COLORANTES ALLANT DU JAUNE AU BRUN AU MOYEN DU SULFURE DE FER (BAYERISCHE ACT. FÜR CHEMISCHE UND LANDWIRTHSCHAFTLICH. CHEM. FABRIK et H. HACKL et H. BUNZEL). B. F. 469.711 du 16 mars-7 août 1914.

ACTIVITÉ DES ÉTATS-UNIS POUR PARER A L'ABSENCE DES COULEURS ALLEMANDES.

Le *J. Board of Trade* du 21 janvier 1915 dit que la *Compagnie des produits du benzol* de Philadelphie, qui est en relation avec d'importantes usines de produits du goudron, a constitué un capital de 513 *millions* 750.000 *francs* pour une grande usine modèle de couleurs dérivées du goudron. 75 acres de terrain ont été achetés à Marcus Hook-Delaware C°, 200 ouvriers travaillent à la construction et on pense fabriquer dans six mois.

Sans commentaires !

Ce numéro 214 a été publié en février 1915.

Le Directeur-Gérant : LEON LEFÈVRE.

Paris. — Typ. A. DAVY, 52 rue Madame. — *Téléph.* : Saxe 04.19

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 215. — Tome XVIII — 1er Novembre 1914

LA GUERRE EUROPEENNE ET SES CONSEQUENCES POUR L'INDUSTRIE DES MATIERES COLORANTES ET CELLE DE LA TEINTURE (1)

Par M. LEON LEFEVRE

TROISIÈME ARTICLE.

I. — La Crise des Matières colorantes Comment y remédier

La crise s'accentue, car les réserves s'épuisent et la fabrication est à peu près complètement arrêtée. On ne voit guère de remèdes à cette situation, tant que dureront les hostilités, car les matières premières et les acides nitrique et sulfurique nécessaires à la préparation des produits intermédiaires sont de plus en plus réquisitionnés pour les besoins de la défense nationale.

En Allemagne, la situation est à peu près analogue ; même avant l'embargo mis par les puissances alliées sur les marchandises allemandes, ce pays n'expédiait plus de couleurs aux pays neutres, ou en quantités tout à fait insuffisantes, prélevées certainement sur les stocks.

En France, on a encore pu avoir, en mars, un peu d'aniline, le tiers dit-on de la consommation, mais il a été annoncé officiellement qu'à partir du 1er avril, aucun prélèvement ne serait plus fait sur les quantités destinées à la défense nationale.

Quand on aura utilisé tous les fonds de magasin, ce qui ne conduira pas bien loin, la pénurie sera complète. D'un autre côté, à la fin des hostilités, il faudra quelque temps pour remettre le fabrications en marche : on peut donc dire, avec certitude, que, pendant plusieurs mois, les couleurs artificielles seront rarissimes.

Ceux qui, écoutant nos conseils, se sont précautionnés de colorants naturels ont agi sagement ; car forcément, il faudra y avoir recours, et la demande ne tardera pas à dépasser le disponible.

Avis donc aux intéressés.

II. — Droits de douane et cartels

En Angleterre, aux Etats-Unis, une opinion domine : l'établissement solide de l'industrie des matières colorantes artificielles, *n'est pas une simple question d'argent ;* il faut pour que cette industrie puisse vivre, qu'elle soit soutenue et encouragée par les consommateurs, et protégée par des droits de douane.

La *Benzol products Company,* de New-York, celle-là même dont nous annoncions, dans notre dernier numéro, (voir p. 288, 2e col.), l'initiative pour la construction immédiate d'une vaste usine destinée à la préparation des couleurs d'aniline ; termine une lettre adressée à notre confrère; *Textile colorist,* en disant :

« L'établissement dans ce pays, d'une vraie industrie des couleurs d'aniline est une tâche herculéenne. » Les raisons invoquées sont celles indiquées dans mon dernier article.

Or, si l'on juge, parce qui a été tenté en Angleterre, il serait peu sûr, et, en tout cas, imprudent, de compter sur une collaboration étroite entre consommateurs et producteurs ; donc si l'on veut détruire le monopole allemand des couleurs artificielles, la seule solution qui reste est celle des droits de douane *prohibitifs,* selon moi, seulement mieux étudiés selon d'autres.

Des objections ont été faites à cette tendance très protectionniste on a dit en particulier, qu'il ne serait pas profitable d'entourer la France d'une muraille, au travers de laquelle rien ne passerait. Et on ajoute que l'initiative privée,

(1) Voir la *Revue générale des Matières colorantes,* septembre 1914, p. 247, et octobre 1914, p. 273.

et diverses améliorations législatives et administratives, nous permettraient de lutter avec efficacité, contre la concurrence allemande des produits chimiques.

J'admets pour un instant toutes ces réformes réalisées ; l'alcool, l'éther destinés à l'industrie chimique sont exonérés de droits ; des tarifs de douane mieux étudiés permettent l'entrée de matières premières non manufacturées. Une tarification de transports plus en harmonie avec les progrès de l'industrie, supprime les tarifs très élevés qui frappaient certains produits qualifiés matières dangereuses. Bref, nous avons aplani tous les obstacles intérieurs qui gênaient, arrêtaient le développement de notre industrie chimique et celle des matières colorantes.

D'un autre côté, un effort sérieux a été fait, de nouvelles usines construites, avec tous les perfectionnements possibles ; des chimistes *compétents* et *bien payés*, pleins de juvénile ardeur sont à leur poste, pour produire, à des prix raisonnables ; on va donc enfin pouvoir lutter, avec efficacité, contre nos ennemis et concurrents.

Pour préciser, prenons un exemple, nous arrivons sur le marché, avec de l'aniline à 1 fr. 25 le kilogramme, cours pratiqué depuis des mois et que l'on est en droit de supposer stable.. Or, subitement, le cours s'effondre à 1 fr. ; les nouveaux fabricants tiennent le coup et offrent eux aussi à 1 fr.; le cours dégringolent de nouveau ; 0 fr. 95, 0 fr. 90. A chaque tentative de marché important correspond une nouvelle baisse. Que se passe-t-il donc ?

Simplement que le consortium allemand de l'aniline est entré en jeu, sa puissante organisation a décidé de fermer tout débouché aux nouvelles affaires *non affiliées*. Et comme ce cartel travaille avec des capitaux considérables et amortis, il l'emportera facilement dans la lutte entreprise.

Cette lutte ne sera pas une nouveauté, elle a déjà été faite et elle le sera encore. Il suffit de rappeler à ce sujet ce qui s'est passé aux Etats-Unis depuis une trentaine d'années (voir *Journal of the Society, of chemical Industry*, 1914, p. 1178).

En 1880, les couleurs étaient protégées par des droits élevés ; les produits intermédiaires entraient en franchise : résultat : des fabriques s'établirent pour la préparation des couleurs avec les matières premières entrant sans droits. En 1883, le droit sur les couleurs fut supprimé et un droit très élevé fut mis sur les produits intermédiaires ; les fabriques durent fermer.

Voilà une première documentation.

Vers la même époque, la *Schoellkopf C°*, de Buffalo, aujourd'hui *Schoellkopf, Hartford, Hanna C°* essaya de fabriquer l'aniline ; puis la *Barrett Mfg C°*, entreprit la production de l'aniline et de la toluidine. Mais le consortium allemand veillait et malgré un droit de 10 0/0, il réussit, en abaissant ses prix encore davantage ; à supprimer la concurrence.

Il convient de dire, qu'aux Etats-Unis, le goudron du gaz de houille était produit en faible quantité; à cause de l'emploi généralisé du gaz d'eau carburé. L'introduction des fours à coke à récupération des sous-produits, a fait accroître la production du goudron, et en 1910, il se forma une Société la *Benzol-products C°*, qui concentra, entre ses mains, le traitement d'une grande quantité de goudron. Mais cette société, se trouva en but pour l'aniline, aux mêmes difficultés que les Sociétés précédentes et elle se plaint amèrement ; dans une letrre au *Textile colorist* (citée plus haut), que le cartel européen sur l'aniline n'a eu qu'un but, empêcher l'établissement aux Etats-Unis, de toute industrie concurrente, les Etats-Unis important annuellement cinq millions de francs d'aniline.

Il n'est donc pas étonnant que beaucoup de bons esprits pensent que la question de la fabrication des couleurs d'aniline, est, avant tout, d'ordre économique et que la coopération entre producteurs et consommateurs est une condition de succès très importante de la nouvelle industrie.

Ces derniers ont manifesté des craintes au sujet des droits de douane qui, d'après eux, auraient pour conséquence l'élévation du prix des colorants ce qui mettrait les exportateurs de tissus en moins bonne posture que ceux des pays ou les colorants seraient moins chers. Il est facile par des chiffres d'évaluer la répercussion sur les tissus d'une élévation de prix des couleurs.

En partant d'une couleur coûtant 5 fr. le kilogramme, et teignant le coton à raison de 2 kilogr. pour 100 kilogr. de coton, la dépense en produit, est donc de 10 fr. par 100 kilogr. de coton. Si l'on suppose un droit de 100 0/0 qui serait à coup-sûr prohibitif, chaque kilogramme de coton supporterait donc une plus-value de 0 fr. 10. Or, 1 kilogramme de coton donne une moyenne de 10 mètres de tissu en 0 m. 80 de large, la répercussion du droit prohibitif s'élèvera donc à environ 0 fr. 01 par mètre dans le cas d'un colorant à 5 fr. le kilog., et d'une teinture à 2 0/0. Beaucoup de colorants ne coûtent pas 5 fr. et beaucoup de teinture n'emploient pas 2 0/0 de colorant et un droit de 100 0/0 *ad valorem* est un maximum qui n'est peut-être pas indispensable.

Pour les teintures, à moins de 2 0/0, et il y en a beaucoup, la répercussion serait naturellement moins importante.

Je suis convaincu qu'une utilisation plus complète des bains de teinture, — aujourd'hui on épuise rarement les bains — compenserait presque entièrement l'augmentation du prix de teinture. D'autre part, si les teinturiers consentaient à devenir actionnaires des nouvelles fabriques de couleurs, ils récupéreraient encore mieux le léger sacrifice à faire sur le prix des colorants. Pour la laine, l'influence serait moins grande que pour le coton, à cause du prix plus élevé de ce textile.

Je persiste donc à penser qu'un droit même prohibitif serait parfaitement compatible avec les intérêts des teinturiers ; mais pour qu'il puisse être efficace, il faudra naturellement que les produits intermédiaires soient frappés aussi.

Il est bien évident qu'une fois la nouvelle industrie bien assise, la diminution des droits de douane serait alors à examiner.

A mon avis, l'établissement de droits de douane prohibitifs ne seraient pas suffisants si l'on veut éliminer, du marché français, les couleurs d'origine allemande. En effet, en admettant que de tels droits soient appliqués, et aux produits intermédiaires et aux couleurs, cela n'empêchera pas les Allemands de faire travailler leurs succursales françaises avec l'énorme acquit des usines-mères, ni d'opposer la puissance de leurs cartels aux efforts de notre industrie débutante.

Le résultat, dans ces conditions, n'est pas douteux, c'est le retour, à bref délai au *statu quo ante*.

En Angleterre, les avis sont assez divers,mais il semble que l'on ait surtout visé un côté commercial, très pratique en limitant la fabrication à celle des meilleurs couleurs, en très petit nombre. Je lis en effet dans le *Dyer* de janvier dernier sous la signature de M. Whittaker, que les teinturiers sur coton devraient restreindre leurs ordres en bleus aux colorants suivants : *bleu noir B. H., bleu ciel F. F.* et un bleu rougeâtre intermédiaire, et réduire leurs ordres, en noir au soufre, à trois noirs : un pour le coton en laine, un pour le coton en fil et un autre pour le coton en pièce.

C'est évidemment montrer un grand sens pratique, mais je ne vois pas bien cette limitation résister aux offres de la concurrence allemande, qui assurément se fera sentir, à moins de droits prohibitifs.

Puis se limiter aux couleurs connues, c'est ne pas tenir compte des progrès futurs et les laisser effectuer par les autres. Or, il est bien connu que les couleurs d'un emploi considérable laissent des bénéfices limités, très limités même, et que seules les couleurs brevetées offrent une marge de profits suffisamment grands pour permettre de couvrir les frais, très élevés de recherches et de publicité qui ont permis aux fabriques allemandes d'acquérir leur importance actuelle.

Pour en terminer avec les droits de douane, on a fait observer qu'il ne fallait pas que ces droits puissent donner lieu à la formation de cartels ou trusts pour la vente à l'extérieur à des prix inférieurs à ceux pratiqués à l'intérieur. Toutes ces conditions sont à examiner dans le futur régime à appliquer aux matières colorantes.

Enfin, dernier point très important : il faudra aussi que ce régime soit appliqué de telle sorte, qu'il rende impossible l'entrée des matières colorantes allemandes par d'autres pays, y compris l'Angleterre, qui par suite de son régime libre-échangiste recevra certainement beaucoup de couleurs d'Allemagne, quoi quelle fasse inindustriellement pour combattre cette importation.

Aux Etats-Unis, le Comité des produits chimiques et matières colorantes de l'*American chemical Society*, à émis plusieurs vœux, notamment que l'on empêche la vente des produits étrangers à un prix inférieur à celui des pays producteurs ou pour empêcher l'action des cartels ; de taxer ; à un prix moitié moindre, les produits intermédiaires, et de mettre, sur les matières colorantes un droit de 30 0/0 *ad valorem* et 16 0/0 de droit spécifique.

III. — Brevets et Matières colorantes.

La question droits étant réglée dans un sens favorable, — il ne faut pas oublier que tout l'avenir dépend d'elle — il sera alors possible d'aborder la question brevets qui est aussi d'ordre économique :

La loi du 5 juillet 1844, qui, en France, protège la propriété industrielle, a été l'objet de nombreuses discussions. Tout récemment, à la *Société des Ingénieurs civils*, aux séances de décembre 1914 et janvier 1915, a eu lieu une longue controverse sur les *Brevets d'invention internationaux*. M. Michel Pelletier en répondant à un précédent orateur, M. Barbet, a déclaré textuellement que la loi de 1844 était une des meilleures que nous possédions et que ce n'était pas dans ses vices qu'il fallait rechercher la cause de notre relative faiblesse industrielle.

Je n'ai pas la compétence nécessaire pour confirmer ou infirmer l'appréciation catégorique de M. Michel Pelletier en ce qui concerne chacune des 20 classes françaises des brevets d'in-

ventions, mais je puis lui affirmer que pour la classe XIV, sous-classe 1 (produits chimiques) et sous-classe 2 (matières colorantes), la loi de 1844 a eu une influencer néfaste.

D'ailleurs, il semble bien que M. Michel Pelletier, pour les industries chimiques, a quelque peu hésité, quant à la cause de la maîtrise des Allemands. Il se demande si elle dûe au mécanisme des lois, ou aux méthodes de travail, il conclut en disant : « Je crois que c'est surtout à raison des primes qu'ils savent offrir aux inventeurs ».

Cette dernière cause — si elle existe d'une façon générale, ce que je ne crois pas — toujours pour les produits chimiques et les matières colorantes, n'a pas seule opéré.

La vérité est que, l'action concertée, des lois, des méthodes de travail et des avantages accordées aux inventeurs *allemands,* à produit une situation extrêmement prospère dont nous avons subit les fâcheux effets.

En ce qui concerne particulièrement, la loi de 1844, sur les brevets, on peut dire hautement qu'en protégeant le produit et son procédé de fabrication, elle a été cause de la transplantation de l'industrie des matières colorantes de France, en Suisse et en Allemagne.

Voici ce que j'écrivais, à ce sujet, en 1897 :

Verguin vendit son procédé à la Maison Renard frères et Franc, qui le firent breveter en France, le 8 avril 1859 (B. F. 40.635) et le 12 avril en Angleterre (E. P. 921) :

Les auteurs se réservaient la propriété :

« 1° De la préparation de cette nouvelle matière colo-
« rante obtenue en faisant réagir, sur l'aniline, certains
« chlorures métalliques anhydres, et spécialement le bi-
« chlorure d'étain.

« 2° De l'application de cette matière colorante à la
« coloration par teinture ou impression, de toutes les sub-
« stances textiles, soie, laine, coton et fil, et de plus,
« des peaux et des plumes. »

Par une addition à ce brevet, en date du 1er octobre, les inventeurs se réservaient la propriété de la matière colorante elle-même, indépendamment de tout procédé de fabrication. Ce fut l'origine de ces fameux et célèbres procès de la fuchsine, oubliés de notre époque, et qui eurent alors un retentissement si énorme et des conséquences si désastreuses pour l'industrie des matières colorantes en France.

La fuchsine eut un succès inouï, plus grand encore que celui de son aîné le violet Perkin. En 1864, on la vendait 800 francs le kilog ! Non pas le produit pur, cristallisé comme celui d'aujourd'hui, mais bien le produit brut de la cuite, à peine débarrassé des matières étrangères.

Aussi se jette-t-on avec ardeur sur cette mine d'or inattendue. On chauffe l'aniline avec tout ce qui tombe sous la main et, chance inespérée, tout donne du rouge ! Les sels métalliques les plus divers, même ceux des métaux rares, l'acide nitrique, l'iode, etc., sont brevetés pour la préparation de la fuchsine. Nous ne relaterons pas ici tous les brevets qui furent pris alors, nous mentionnerons seulement les deux plus importants qui furent, pendant quelque temps, l'objet d'une exploitation industrielle : celui de Gerber-Keller, au nitrate mercurique (B. F. 42.621, du 29 octobre 1859) et celui de Lauth et Depouilly à l'acide nitrique (B. F. 44.930, janvier 1860).

Renard frères et Franc attaquèrent ces brevets et réclamèrent pour eux la propriété exclusive de la fuchsine. Après plusieurs années de luttes ininterrompues, les tribunaux, malgré les conclusions de l'avocat général, favorable à la liberté de fabrication, donnèrent gain de cause à Renard frères et leur accordèrent le monopole de fuschine. Si on ne peut contester à Renard frères et Franc, ou plutôt à leur chimiste Verguin, l'action du bichlorure d'étain sur l'aniline, on doit se demander s'il n'a pas été contraire au progrès et à l'intérêt national de leur accorder la propriété exclusive d'un corps qu'ils n'avaient même pas découvert ! Ne doit-on pas attribuer à cet excès de protection le transport en Suisse et en Allemagne des usines qui produisaient la fuchsine en France. On sait quel développement cette industrie a pris dans ces deux pays, alors qu'elle périclitait dans le nôtre ; ainsi se réalisaient les paroles prononcées, en 1863, par Depoully et Gerber-Keller, le lendemain du procès : « On nous a abandonnés, on nous a laissés à nos propres forces et à nos seules ressources. Les princes de la science, qui auraient dû venir franchement à notre secours, sont restés drapés dans leur dignité. Nous succombons, mais avec nous succombe l'industrie des couleurs d'aniline, qui nous a prêté si peu d'aide, à nous qui faisions tout pour elle ! »

De tels exemples auraient dû porter leur fruit. Il n'en a rien été ; le procès du noir d'aniline, dans ces dernières années, a été une réédition du procès de la fuchsine, tout aussi fâcheux pour l'industrie nationale.

Pour en terminer avec les procès de la fuchsine, disons qu'ils ne profitèrent même pas à ceux qui les gagnèrent. La maison Renard frères et Franc, sous les auspices du Crédit Lyonnais, se transforma en Société anonyme au capital de quatre millions. Mais les effets du monopole se firent bientôt sentir. N'étant gênée par aucun concurrent, la Société « La Fuchsine » ne perfectionna pas sa fabrication, livrant au commerce des produits inférieurs à ceux que l'on fabricait à l'étranger. On avait tant gagné d'arque l'on fabriquait à l'étranger. On avait tant gagné d'ar-l'avenir. Le résultat fut que, quatre ans plus tard, la Société liquidait;son capital et les bénéfices énormes réalisés au début étaient engloutis et elle vendait ses brevets à la Maison Poirrier et Chappat, de Saint-Denis (M. S. 1868, 958, 1117).

Quelles paroles prophétiques que celles prononcées, en 1863, par Depoully et Gerber-Keller : *Nous succombons mais avec nous, succombe l'industrie des couleurs d'aniline !*

La loi allemande sur les brevets ne protège pas le produit, mais le procédé seulement. On voit immédiatement la différence avec la loi française qui rend le breveté seul propriétaire du produit d'ou arrêt de tout progrès, la route étant barrée à tous les chercheurs ; et comme le monopole n'incite guère à de nou-

veaux efforts — voir la Fuchine — il est bien rare que de nouvelles découvertes soient faites par le possesseur d'un produit breveté, ayant donné au début de beaux bénéfices. La loi allemande, en ne protégeant que le procédé, oblige le breveté à améliorer sans cesse sa fabrication et, par conséquent, à produire, à meilleur compte, et mieux. C'est une émulation entre inventeurs qui produit d'excellents résultats pour la collectivité ; car elle permet de se servir du corps breveté pour produire d'autres corps auxquels ne pensait pas l'inventeur primitif.

On a proposé de concilier l'intérêt de l'inventeur et celui de la collectivité, en créant la licence obligatoire, c'est-à-dire que le propriétaire d'un corps breveté ne pourrait pas empêcher sa fabrication par un autre procédé ou son emploi pour obtenir de nouveaux dérivés, moyennant un droit de licence à fixer à l'amiable, ou par les tribunaux, en cas de désaccord. Ce droit serait dans la pratique, bien délicat à fixer et il peut, très facilement, devenir une nouvelle barrière opposée au progrès. Le système allemand stimule mieux la recherche et la concurrence, sans lesquelles il n'y a pas de progrès.

M. Michel Pelletier, dans la communication citée plus haut dit : « Ils (les Allemands) prennent un brevet pour les produits chimiques, en Allemagne, ils fabriquent en Allemagne ; ils prennent le brevet en France, ils ne fabriquent pas en France, ils restent trois ans en France, assurés contre toute espèce de concurrence ».

Evidemment puisque la loi ne permet pas qu'on leur en fasse.

Arrivons maintenant au § 2 de l'art 32 de la loi de 1844, qui dit : sera déchu de ses droits, le breveté qui n'aura pas exploité en France, dans un délai de deux ans, son invention ; M. Barbet est contre cette obligation, M. Pelletier pour.

Me placant, uniquement au point de vue matières colorantes, cette obligation nous a valu l'installation, en France, de sept ou huit usines allemandes, qui aujourd'hui sont parfaitement indésirables et dont le sort futur doit être réglé avant la création d'une grande industrie française de matières colorantes.

J'avoue que les arguments donnés par M. Pelletier, à l'appui de sa thèse, ne m'ont pas du tout convaincu de son excellence. L'un est que les Allemands sont opposés à cette obligation, donc celle-ci est bonne pour nous. C'est un peu simple comme raisonnement. Quand M. Pelletier dit que, sans cette obligation, les Allemands fabriqueraient chez eux et pas chez nous, au plus grand dommage de notre marché, de nos industriels, de nos vendeurs et aussi des consommateurs : je ne comprends plus. Le fait de ne pas fabriquer, en France, n'implique nullement l'idée, — je parle toujours des produits chimiques — que ces produits ne seraient pas introduits dans notre pays, donc nous n'en serions nullement privés. Je dis même qu'il serait possible, dans ce cas, d'en confier la vente à des Français, tandis que l'installation d'une usine entraîne toute une organisation étrangère complète, d'où espionnage, etc.

Quant à l'alimentation de notre industrie nationale, par l'exploitation, en France, de brevets étrangers, il serait à souhaiter que notre industrie s'alimente par d'autres moyens et, en particulier, par nos propres inventions.

M. Pelletier tire encore argument de la législation anglaise ; sans cependant citer l'article de la loi qu'il visait. Je pense que, sur ce point, sa pensée a dépassé la vraie portée de la loi anglaise. D'ailleurs, les événements actuels bouleversent toutes les prévisions et rendent caduques bien des dispositions antérieures que l'on croyait bonnes et qui maintenant apparaissent sous un tout autre jour.

La loi anglaise n'est d'ailleurs pas aussi absolue que la nôtre, elle admet la *possibilité* de révoquer un brevet, si dans un délai de quatre ans, à partir de la date du brevet, l'invention est exécutée *exclusivement* ou *principalement* en dehors de la Grande-Bretagne.

Toute la question est de savoir s'il est désirable d'avoir, chez nous, des usines allemandes *obligatoires*, d'après la loi de 1844. Il semble bien que la dure expérience que nous subissons ne doit pas être perdue pour l'avenir; d'autant plus qu'il n'est nullement prouvé que cette obligation, soit indispensable à la prospérité de notre industrie et apporte à l'inventeur ou à la collectivité, des avantages sérieux.

D'ailleurs l'exploitation d'un brevet étranger peut très bien être faite par des Français, mais je le répète nos ouvriers n'attendent pas des exploitations de ce genre pour travailler et nos matières premières ont, sûrement d'autres débouchés. Donc pas d'obligation d'avoir chez nous des usines allemandes de produits chimiques.

Ouand au § 3 de l'article 32 : « Est déchu le breveté qui aura introduit en France des objets fabriqués en pays étrangers et semblables à ceux qui sont garantis par son brevet » on peut lui faire les mêmes objections qu'au § 2 qui a trait à l'obligation d'exploiter en France.

Pour terminer, il faut signaler que dans la loi votée le 8 mars dernier, par la Chambre des Députés, l'article 1, interdit pendant la durée

des hostilités, l'exploitation, en France, de toute invention brevetée par un allemand ou un austro-hongrois, et l'art. 3 permet par décret, l'exploitation de ces mêmes brevets, par l'Etat et les particuliers, s'ils présentent un intérêt public où sont utiles à la défense nationale.

Cette loi ne peut avoir aucune influence sur l'industrie des matières colorantes dont les usines actuellement, travaillent toutes et exclusivement pour la défense nationale.

Annexes

ANGLETERRE

Le prospectus relatif à la *Britishdyes* a été lancé dans le public. Comme nous l'avons déjà fait connaître, le mois dernier, le capital est fixé à 50.000.000 de francs, et comprend 2.000.000 actions de 1 livre chaque (25 fr.) dont 2 sch. 6 (3 fr. 125) payables en souscrivant et 2 sch. 6) (3 fr. 125) à la répartition des actions. Tout le monde est invité à souscrire ; les appels de fonds, pour le solde des actions, se feront, s'il est nécessaire, par portions de 5 sch. (6 fr. 25) et à des intervalles d'au moins trois mois.

Les teinturiers qui souscriront ne seront pas tenus come dans le premier projet, de prendre leurs couleurs à la Compagnie.

L'Etat fournira la moitié des capitaux au taux de 4 0/0; avec remboursement, sur les bénéfices, dans un délai de 25 années. Tant que cette avance ne sera pas remboursée, l'intérêt des actions sera limité à 5 0/0.

L'option d'achat des usines READ HOLLIDAY & SONS est maintenue ; et les négociations continuent avec d'autres fabriques de couleurs, notamment avec la *Société pour l'industrie chimique* de Bâle et sa succursale en Angleterre la *Clayton aniline Cy* pour l'échange de matières premières contre des couleurs.

Le Gouvernement met à la disposition de la Compagnie une somme de 2.500.000 fr. à dépenser en 10 années, pour des recherches scientifiques.

A côté du Conseil d'administration dont le prospectus donne la composition, figure un Comité technique composé de chimistes-teinturiers.

Sous cette nouvelle forme, la tentative de nos amis et alliés, pour se passer des couleurs allemandes présente encore beaucoup de points discutables. En particulier, on ne voit pas bien, — tout droit d'entrée étant écarté comment la Société, qui aura tout à amortir, une partie de son capital à rembourser, pourra lutter avec la formidable organisation des usines allemandes, au capital actions et obligations de 500.000.000 de francs, en grande partie amorti. L'intervention de l'Etat, donne à la Compagnie un monopole de fait, ce qui n'est peut-être pas la meilleur façon de faire progresser une industrie qui ne peut se développer que par des découvertes constamment renouvelées et rendues nécessaires par l'action d'une concurrence active toujours en éveil.

L'avenir seul montrera si le moyen choisi est le meilleur, pour arriver au but voulu, nous le croyons pas.

*
* *

On trouvera, les mêmes réserves, dans la discussion qui a eu lieu le 22 février dernier à la Chambre des Communes, au sujet du projet gouvernemental. D'après les orateurs, la réserve actuelle en couleurs, en Angleterre ne saurait durer plus de trois mois. M. A. H. PAGET, demande, après la guerre, un droit de protection, sur les matières colorantes et la suppression des taxes sur l'alcool destiné à l'industrie chimique, ainsi que cela a été fait en Allemagne, où des sommes énormes ont été dépensées pour atteindre le but auquel on se propose d'arriver avec un crédit de 100.000 £ notoirement insuffisant. C'est également l'avis de M. W. A. S. HERWINS pour qui le projet du gouvernement va introduire un système de protection très discutable, analogue au tarif américain. L'action du gouvernement ne doit pas tendre à faire de l'industrie, un monopole d'Etat ou une administration d'Etat, cette action ne doit être que régulatrice et conseillère. L'Angleterre dispose d'un nombre suffisant d'usines pour faire face à la fabrication rapide de la plupart des teintures nécessaires à condition d'organiser convenablement les ressources présentes, et, si l'on veut que l'industrie réussisse, on doit lui donner des sécurités.

M. T. C. TAYLOR préconise la fourniture des matières colorantes, par la Suisse à qui l'on fournirait les matières premières. Pour lui aussi le projet du gouvernement est entaché de principes de contrainte et d'exclusion. Si le désir du gouvernement, dit Sir P. MAGNUS, est qu'après la guerre nous ne soyons pas plus longtemps tributaires de l'étranger, nous espérons qu'il fera le nécessaire pour assurer une organisation semblable en tous points à celle qui existe en Allemagne, où plus d'un millier de chimistes expérimentés sont attachés à l'industrie des matières colorantes.

Pour M. W. PEARCE, le projet du gouvernement aura la plus haute importance et permettra de faire rentrer en Angleterre, une grande partie de l'énorme industrie chimique à condi-

tion d'être appuyé par des dispositions scientifiques et commerciales convenables.

M. KUNCIMAN, Président du Ministère du Commerce, fit alors les déclarations suivantes :

L'Angleterre dépense annuellement, en matières tinctoriales, environ 60.000.000 de francs, dont 35.000.000 sont fournies par l'Allemagne et une plus petite proportion par la Suisse ; le reste provient du pays. Notre réapprovisionnement en teintures, touche actuellement à une période critique. La Suisse ne peut fabriquer la quantité qui nous est indispensable qu'à la condition que nous lui fournissions les matières premières. Si le gouvernement se chargeait d'acheter lui-même ici ces matières premières, comment pourrait-il se soustraire à l'accusation de faire d'injustes sélections et de faire bénéficier des marques particulières ? Aussi a-t-il estimé que l'unique méthode pratique était que les commerçants anglais utilisant ces teintures, se procurassent les matières premières pour les envoyer en Suisse et qu'une compagnie chargée de les représenter, fût responsable de la répartition équitable des produits manufacturés et en réglât la vente, suivant le principe coopératif. Comme certains étaient d'avis que cette compagnie fut dissoute et que l'organisation disparut dès que la guerre serait terminée, la question fut soumise à un comité d'experts. A l'unanimité, ce Comité déclara que cette suppression ferait perdre une organisation précieuse et aurait pour effet, de replacer l'industrie textile et les autres industries qui se rattachent aux matières colorantes dans une situation où il leur serait impossible de lutter contre la concurrence. La compagnie devait donc subsister et des dispositions seraient prises pour l'avenir, au point de vue technique et au point de vue commercial, sur l'avis d'hommes compétents dont l'appui serait, pour la compagnie, un gage certain de réussite. Des arrangements furent faits avec les fabricants suisses et l'on put constater que la fabrication des explosifs permettait d'envoyer un excès de matières premières en Suisse. Une option, sur les établissements READ HOLLIDAY et FILS, à Huddersfield, permit une remise qui, d'après le rapport moyen des six dernières années, s'élevait à environ 6 0/0. Des accords provisoires furent conclus avec une ou deux maisons anglaises pour l'acquisition de produits intermédiaires. Dans tous les cas, les plus petits intérêts doivent être sauvegardés. Le projet a été l'objet de critiques venues du Lancashire, du Yorkshire et d'Ecosse. Les plus sévères émanaient des trois plus grandes teintureries du Royaume-Uni. Ces trois établissements se suffisent à eux-mêmes et si le projet du gouvernement échouait, ils ne sauraient avoir à le regretter autant que les petits consommateurs.

Le succès de l'affaire proposée doit dépendre, en majeure partie, des règlements relatifs aux brevets allemands. L'*Acte d'urgence* de la dernière session a prévu cette question et non seulement l'intention du gouvernement n'est pas d'abandonner la compagnie, après la guerre, mais elle est encore de lui donner toute facilité pour l'exploitation de la plupart de ces brevets. Les règlements de la Chambre des Communes et de l'Excise doivent permettre à la compagnie, d'employer de l'alcool exempt de droits, pour les besoins industriels, la dénaturation ne devant gêner en rien, les réactions chimiques. La meilleure aide qui puisse être apportée à la compagnie, est un droit assuré pour une courte période d'années. Sans ce droit, elle ne pourrait atteindre à la prospérité suffisante pour arriver à la réorganisation de l'industrie des couleurs. Le petit capital proposé ne saurait embrasser l'industrie chimique tout entière. Ce qui est fait, c'est un premier pas, c'est la porte ouverte à une extension dans l'avenir.

Le Comité ne comptant pas, parmi ses membres, un nombre suffisant de chimistes, les meilleurs avis vinrent du privé, nous avons eu à nos côtés, deux des plus grands chimistes d'Europe. Il nous en faut beaucoup d'autres. Aussi le gouvernement a-t-il songé à développer l'enseignement chimique. Le crédit de 100.000 £ affecté à cet enseignement n'est pas une prime à une affaire, c'est un subside pour l'éducation technique.

Il n'y a aucune raison pour que nous ne puissions former dans un avenir prochain, le nombre de chimistes nécessaire à l'industrie de la teinture et aux branches plus élevées de l'industrie chimique à condition de les rétribuer suffisamment et de leur offrir la perspective d'une carrière.

Le Président termina en disant que la réussite de l'affaire ne saurait dépendre que des justes sacrifices, faits pour acquérir les connaissances et le savoir. Il demanda l'approbation du projet du gouvernement comme étant le seul qui permit la lutte et fut assuré du succès.

Le projet fut vivement combattu par M. CHAMBERLAIN qui n'admet pas la nécessité d'une compagnie. Le gouvernement n'a, dit-il, qu'à donner à des personnalités existantes, les licences nécessaires pour l'importation dans des conditions à régler, et à faire contrôler par ses agents en Suisse. Qui d'ailleurs a avantage à la fourniture par la Suisse ? La Compagnie ayant le monopole de l'exportation des matières premières ferait la répartition des produits en donnant suite à ceux de ses souscripteurs qui s'engageraient à acheter leurs teintures à la compagnie.

Cette préférence donnée, pendant la guerre, obligerait donc, après la guerre, à acheter à la compagnie. C'est là une mesure de sévère coercition. Le fait de souscrire pour ceux qui y sont obligés, par les nécessités présentes, ne saurait constituer une preuve de confiance dans l'affaire, il prouverait simplement le besoin urgent de se procurer des couleurs. Si l'on songe que le chiffre d'affaires d'une fabrique allemande était quelquefois de 1.000.000 £ par an et qu'elle pouvait, avec ses énormes réserves, abandonner si elle le voulait tout bénéfice de façon à empêcher toute concurrence, la compagnie anglaise aurait à faire face, la guerre terminée, à cette organisation armée de toutes ses connaissances et de toute la puissance de l'expérience et de l'habileté. Le projet, pour M. Chamberlain n'offre de sécurité ni au capitaliste, ni au consommateur, ni au souscripteur à la fois bailleur de fonds et acheteur. Aussi demande-t-il au gouvernement d'examiner plus longuement la question et de présenter un projet exempt, de toutes mesures de monopole, d'exclusion, et de préférence et qui soit assuré de la confiance et des souscriptions.

Sir Alfred MOND fit observer que les Allemands se trouveraient, certainement pendant longtemps dans l'impossibilité de vendre leurs produits à perte et d'empêcher ainsi le développement d'une industrie qui ne faisait que de débuter en Angleterre, M. J. M. ROBERTSON, secrétaire du ministère du Commerce, déclara que le Comité n'avait reçu aucun autre projet et que si le gouvernement avait jugé suffisant le crédit de 100.000 £ pour une recherche scientifique, c'était en raison des circonstances actuelles et non parce qu'il se désintéressait de la question.

M. J. SHARP HIGHAM proposa un nouveau projet tendant à l'établissement, par un acte du Parlement, d'une compagnie pour la vente des drogues et produits chimiques. Cette compagnie devrait rechercher tout ce qu'elle pourrait se procurer, à bon compte et ce qu'elle aurait avantage à fabriquer elle-même. Des chimistes et des experts seraient mis par elle, à la disposition des industries intéressées.

Dans son adresse présidentielle à l'*Institut de Chimie*, le 1er mars, le prof. MELDOLA, faisant allusion au projet du gouvernement, insista sur ce que le problème était avant tout du domaine chimique et non une question d'affaires. C'est, dit-il, par une recherche chimique seule que notre industrie des matières colorantes peut être sauvée. L'ndustrie allemande s'appuie sur les résultats de quarante années d'expériences. Il serait ridicule que nous espérions pouvoir relever notre situaton en créant une compagnie dirigée uniquement par des hommes d'affaires. Des recherches seront faites grâce au crédit promis de 100.000 £, et cette somme sera la bienvenue, mais qui dirigera ces travaux ? Un expert, et un expert seul, saura prévoir les efforts à réaliser, rester au courant des progrès et des recherches, et diriger avec intelligence la compagnie contre les compétiteurs. Sans une direction scientifique, tous les projets sont voués tôt ou tard à la fallite.

G. I.

FRANCE

Sans être aussi avancée que dans les autres pays — qui sont entrés dans la réalisation pratique — l'étude de la question de la fabrication des matières colorantes est poursuivie de divers côtés.

A Lyon, sous les auspices de la Chambre de Commerce, il a été formé, une *Société d'études*, sous la forme de société anonyme.

A Paris, la Chambre de Commerce a réuni producteurs et consommateurs et dans une séance qui eût lieu le samedi 7 mars, une commission a été nommée pour rechercher une solution.

A Rouen, la Société industrielle, a provoquée diverses réunions auxquelles assistèrent notamment, les présidents des Chambres de Commerce de Rouen et d'Elbeuf.

Jusqu'à présent, aucun projet n'a été proposé. Toutefois, à Paris, la *Société des Matières colorantes de Saint-Denis*, a assurer qu'avec ses propres ressources, elle procédait, dès maintenant, à des agrandissements pour augmenter sa production.

Il est à souhaiter que tous ces efforts soient réunis pour une initiative vigoureuse ; et que les tendances locales si intéressantes soient-elles, ne fassent pas perdre de vue que la question de la fabrication des matières colorantes est d'ordre national et qu'il est de la plus haute importance, que tous les intéressés, se mettent d'accord sur tous les points, ils sont assez nombreux et quelque-uns délicats, afin que l'industrie à développer et à créer ait chance, dans l'avenir, de résister victorieusement aux assauts de la concurrence allemande.

Aussi devons-nous bien étudier le terrain ; et faire preuve de clairvoyance, en prenant toutes les mesures nécessaires ou préalables — sans nous laisser influencer par telle ou telle considération de fait — pour arriver finalement au but visé, la disparition du monopole allemand des couleurs.

Tout comme la guerre des tranchées, l'effort à faire sera dur et demandera une énergie et une patience, dont nous sommes certainement capables... si tout le monde s'entend. L. L.

RUSSIE

En Russie, soixante des plus grands consommateurs de couleurs du gouvernement de Moscou et d'Ivanowo, ont fondé une société par actions sous le titre de : *Société russe pour l'industrie chimique*. Le capital provisoire a été fixé à 5 millions de roubles (12.500.000 francs) avec lequel on construira immédiatement une usine dans le gouvernement de Donetz.

L'intention des organisateurs est d'avoir recours — outre les chimistes et technologistes russes — à des spécialistes des pays amis.

C'est peut-être là que gît la plus grande difficulté d'organisation des nouvelles affaires qui prennent naissance en ce moment en Amérique, en Angleterre, en France et en Russie.

Il ne faut pas oublier qu'en dehors du petit nombre de chimistes-spécialistes occupés dans les usines existant actuellement dans les pays indiqués ci-dessus, tous les autres sont allemands.

Or, si l'on ne veut pas revenir à ces derniers, il faut former tout un nouveau personnel, ce qui demandera du temps.

Et pendant cette période que se passera-t-il ?

LES COLORANTS NATURELS ET LEUR EMPLOI EN TEINTURE

La situation, créée par la guerre européenne, dans l'industrie de la teinture, a vivement préoccupé l'attention des intéressés ; c'est-à-dire de tous ceux qui font usage de colorants.

Nul n'ignore que l'Allemagne a, pour ainsi dire, le monopole de la fabrication des matières colorantes artificielles. C'est un état de fait, dont il est inutile, dans cette brève étude, de rechercher la cause initiale.

Pendant les premiers mois de la guerre, nombres d'usines où l'on emploie les matières colorantes, ont été obligées d'arrêter, du fait de la mobilisation, puis le travail a repris et depuis que cette reprise s'accentue, le manque de colorants se fait de plus en plus sentir, car non seulement l'Allemagne n'en exporte plus, mais les quelques usines anglaises, françaises et suisses ont dû ralentir et même arrêter leur fabrication, faute de matières premières.

On a bien eu recours aux stocks se trouvant dans les succursales des fabriques allemandes, mais ces dernières ressources disparaissent de plus en plus alors que, les besoins vont augmentant. Tant que les matières premières, benzène toluène, acides, etc., seront réquisitionnées,dans les pays en guerre, pour la fabrication des explosifs, — et il en sera ainsi pendant des mois — la production des matières colorantes artificielles, restera très précaire, et force sera, aux teinturiers de se retourner d'un autre côté.

Le moment semble donc opportun d'avoir recours à la série des colorants naturels qui, depuis des siècles, ont été toujours employés pour la coloration des fibres textiles et des autres objets d'habillement.

Bien que la gamme de ces colorants soit moins étendue et moins variée que celle des colorants artificiels, elle offre encore une grande ressource aux artisans de la teinture, et leur commerce est toujours satisfaisant comme l'indique l'éclat florissant des maisons françaises, anglaises et américaines qui se sont spécialisés dans la préparation de ces colorants à l'état d'extraits.

Puisque l'occasion se présente, nous voudrions, dans une étude succinte montrer l'intérêt qu'offre encore, pour la teinture, les colorants naturels et montrer leurs diverses applications, inconnues de beaucoup de praticiens élevés à la seule école des colorants artificiels et, ce faisant, nous croyons réaliser une œuvre utile et nationale en même temps que profitable à notre industrie.

Parmi ces colorants naturels il en est certains dont la production s'est trouvée, supprimée ou raréfiée, du fait de leur remplacement par des colorants artificiels similaires, tels la garance, l'indigo, la cochenille, etc. Les remettre en exploitation est œuvre longue, mais il est fort possible que l'Angleterre saisira l'occasion actuelle pour donner un regain d'activité aux plantations d'indigo des Indes. Dans un même ordre d'idées nos départements du Midi et autres pourraient rénover, eux aussi, l'exploitation sinon de la Garance, tout au moins de la Gaude et des Graines d'Avignon, etc. Mais, à côté de ces colorants, dont l'augmentation de production ne peut-être envisagée qu'à longue échéance, il en est d'autres dont la source ne s'est jamais tarie et que la maîtrise de la mer, permet de recevoir toujours en quantités considérables. De ce nombre, sont les *Bois de Campêche*, de *Cuba*, de *Brésil*, l'écorce de *Quercitron*. Nous allons donc les examiner dans leurs propriétés et leurs emplois.

Bois de Campêche.

Généralités. — Le Campêche reste encore, à l'heure actuelle, une matière colorante très em-

ployée pour la production de tons gris, bleu foncé et noir sur laine, sur soie, et sur coton.

Il est aussi employé pour la teinture des plumes, des fourrures, des cuirs, et des bois. Il entre toujours dans la préparation des encres et des laques, etc., etc. Les nuances noires, que l'on obtient avec le campêche, ont une intensité et une fleur, auxquelles n'atteignent pas les noirs produits avec les colorants d'aniline. La solidité aux agents divers : foulon, lumière, lavage est subordonnée aux modes d'emploi usités et bien suffisante, pour la plupart des usages.

Ces modes d'emploi varient à l'infini et relèvent de la pratique et de l'art de la teinture plutôt que de données précises comme cela a lieu avec les colorants artificiels. C'est même là une des causes qui ont fait diminuer l'usage du campêche; les teinturiers trouvaient souvent aux matières colorantes d'aniline, une plus grande facilité d'emploi.

Ne pouvant indiquer ici les multiples procédés, employés dans les diverses applications du campêche, nous nous bornerons à fixer des données générales, dont la clientèle pourra tirer, croyons-nous, les enseignements utiles pour une adaptation adéquate à ses besoins particuliers.

Les différentes sortes d'extraits de Campêche.

Avant d'indiquer, les divers procédés de teinture, nous donnerons quelques indications sur les différentes formes, sous lesquelles on trouve le campêche.

Les divers extraits de campêche se classent en 3 catégories :

1° Extraits liquides ;
2 Extraits secs ;
3 Extraits cristallisés.

Extraits liquides. — Ces extraits ont généralement une densité de 30° Bé, leur richesse colorante est variable, en fonction des prix pratiqués.

Ils se subdivisent en extraits non oxydés et oxydés. Parmi ces derniers, se classe une préparation spéciale d'oxydation très poussée, dénommée « Hématol pâte » qui, ainsi que son nom l'indique, a plutôt la forme pâteuse que liquide.

La particularité des extraits oxydés est de se fixer plus rapidement sur la fibre et conséquemment, de fournir des bains dont la matière colorante est mieux épuisée. Les teintures effectuées avec de tels extraits, n'augmentent plus d'intensité, une fois la teinture achevée, comme cela a lieu pour celles faites avec les non-oxydés, qui, sous l'influence de l'air gagnent en intensité. Il s'ensuit donc que pour certains noirs, pour des teintes grises, pour des nuançages, la facilité d'échantillonnage, de tels extraits sont préférables à ceux non-oxydés.

Mais leur emploi nécessite une attention particulière dans le mordançage qui doit être fait, dans le cas de la laine, avec chrôme réduit, car si l'on emploie un mordant non réduit, oxydant, il se produit alors, dans le bain de teinture, une suroxydation, qui, à l'inverse du but poursuivi, détruit la laque colorée, la rend terne et grisâtre.

Par conséquent, le choix de telle ou telle qualité d'extrait doit être subordonné à la façon dont on teint : extrait pas ou peu oxydé toutes les fois que le mordant employé sera fer, cuivre ou chrôme non réduit, extrait oxydé pour chrôme réduit seulement.

Par mordant de chrôme réduit, nous entendons un mordant où le chrôme est fixé à l'état d'oxyde de chrôme et qui communique à la laine un ton gris verdâtre pâle. Bichromate et tartre ou acide lactique donnent un tel mordant.

De façon générale, les extraits peu, ou pas oxydés, conviennent pour tous les emplois, sans autre risque qu'une proportion de colorant plus forte à dépenser dans le cas de certains mordants, tandis que les extraits oxydés peuvent donner des teintures complètement manquées, si le mordant employé n'est pas judicieusement choisi.

Extraits secs. — Ce sont tout simplement des extraits liquides à une densité plus forte, 45° Bé environ, coulés en pains ou en blocs. Par suite la dissolution en est plus longue et nécessite une ébullition prolongée. Ils comportent seulement des qualités peu ou pas oxydées.

Extraits cristallisés. — Ces extraits sont, comme leur nom l'indique, vendus sous forme de petits cristaux et d'une richesse colorante plus forte, encore que les extraits secs. Leur siccité est donc presque absolue, mais la division en menus fragments cristallins en rend la dissolution très facile et rapide dans l'eau bouillante.

Ces extraits cristallisés comportent toute la gamme d'oxydation, du moins au plus oxydé.

Equivalences :

Approximativement on peut admettre que :
100 parties d'extrait liquide 30° B.
peuvent être remplacés par :
65 parties d'extrait sec ou
50 parties d'extrait cristallisé.

Teinture de la laine.

Pour teindre la laine avec le campêche, on se sert généralement de deux sortes de mordants : les mordants de chrôme ou les mordants de fer.

Mordants de chrôme. — Les mordants au chrôme s'adressent particulièrement aux laines teintes en bourre ou fils, laines peignées, laines à tricoter, tous articles nécessitant une bonne résistance au foulon, lavage. Ils donnent des tons plus bleutés que les mordants de fer, mais moins résistants à l'air et à la lumière que ces derniers.

Les noirs au chrôme se font toujours en deux bains : un bain de mordanççage et un bain de teinture.

Le bain de mordançage se prépare avec 2 à 3 0/0 de Bichromate de potasse et 0,8 à 1 % d'acide sulfurique. On peut aussi adjoindre, pour augmenter la solidité à la lumière 0,5 à 1 % de sulfate de cuivre.

La laine est manœuvrée pendant une heure à une heure et demie dans ce bain, au bouillon, lavée, puis teinte sur un nouveau bain avec :

10 à 15 0/0 d'extrait de campêche 30°

additionné au besoin d'un peu de Cuba si l'on veut obtenir un noir bien intense.

Un autre mordant de chrôme beaucoup employé également se compose de :

2 à 3 0/0 bichromate de potasse.
2 à 3 % tartre,

Ce dernier peut être remplacé par

1 1/2 à 1 0/0 d'acide oxalique.
ou 3 à 5 % d'acide lactique.

Il fournit des tons plus brillants, plus fleuris que le précédent, mais d'une intensité moins forte. La solidité au frottement des teintures faites sur un tel mordant est meilleure qu'avec celui de chrôme et acide sulfurique. Pour la teinture, l'emploi d'extrait de campêche *oxydé* est avantageux sur ce mordant de chrôme et tartre, alors qu'un tel extrait n'est pas à recommander dans le cas d'un mordant de chrôme et acide sulfurique.

Cette question d'extraits oxydés ou non est traitée plus haut dans la nomenclature des extraits marchands.

Mordants de fer. — Ces mordants conviennent pour la teinture en pièces surtout : grosse draperie, drap de dames, laines peignées et filées n'exigeant pas une grande résistance au lavage.

Ils peuvent se faire en deux bains ou en un bain, en deux bains pour les articles fins, grosses draperies, pour lesquels la meilleure solidité à la lumière est exigée, en un bain pour les articles plus communs.

Pour la méthode en deux bains, on mordance pendant 1 h. 1/2 au bouillon avec :

6 à 8 0/0 Sulfate de fer
3 à 6 0/0 Sulfate de cuivre
8 à 10 % Tartre.

on lave, teint sur nouveau bain avec Campêche et Cuba.

Mais le plus souvent, ces noirs dénommés au fer se font en un seul bain en faisant bouillir pendant 1 h. 1/2 à 2 heures dans un baincomposé de :

2 à 3 % Sulfate de fer
1 à 1 1/2 Sulfate de cuivre
2 à 2 1/2 Acide oxalique
10 à 15 % Extrait de Campêche 30
1 à 3 % Extrait de Cuba.

La solidité au lavage et au frottement d'un noir obtenu ainsi, se trouve augmentée si, après teinture, on passe dans un bain, à la température de 60 à 70° C. pendant 1/2 heure, contenant :

0,5 % Bichromate de potasse

Ce traitement a la propriété de fixer plus complètement sur la laine toute matière colorante qui n'aurait pas été combinée avec le mordant.

On peut obtenir, sur laine, avec le Campêche d'autre teinte que le noir, notamment des gris, des gros bleus, des violets foncés en employant pour cela, des mordants appropriés : alum, sel d'étain. On s'en sert également pour nuancer divers tons mode, bruns, teints sur mordants avec d'autres colorants.

Teinture du coton.

Dans cette branche de la teinture, comme d'ailleurs pour les autres fibres végétales, le Campêche trouve de nombreuses applications pour l'obtention des gris et des noirs.

Les différentes méthodes de teinture procèdent toutes de la propriété que possède le Campêche, de fournir, avec ou sans addition de tanin, une laque noire, lorsqu'il est combiné avec des sels de fer, de cuivre ou de chrôme. La lenteur qu'exigent les opérations, leur multiplicité ont évidemment fait restreindre l'emploi du Campêche dans la teinture des fibres végétales, depuis la découverte du noir d'aniline, et plus récemment, l'apparition, sur le marché, des nombreux noirs artificiels substantifs, diazotables ou

au soufre. Néanmoins, la consommation pour cette teinture est encore très étendue, elle s'impose même, dans certains cas, par des considérations de bas prix, du plein de la nuance, du toucher des tissus, de leur poids, etc. Voici quelques recettes usitées.

Noirs sur coton.

Procédé I. — On mordance d'abord le coton avec un tanin quelconque : Sumac, myrobolans, châtaignier, cachou que l'on fixe avec un sel de fer, puis on teint ensuite dans une solution de Campêche. Ce procédé donne des nuances très solides au lavage et au foulon, surtout lorsque comme source de tanin on emploie le cachou fixé au bichromate de potasse avant le passage en sel de fer.

On travaille le coton, pendant plusieurs heures, dans une solution tannique composée de :

20 % Sumac, Myrobolans ou Châtaignier, on tord, puis on passe dans un bain froid de pyrolignite, nitrate ou sulfate de fer à 2° Bé, on lave à fond, avec eau calcaire, puis on teint, sur un nouveau bain, avec : 6 à 8 %. Extrait de Campêche 30° Bé, en entrant à froid et poussant jusqu'à l'ébullition que l'on maintient une heure.

Après teinture, on peut passer dans une solution froide, faible de sulfate de fer ou de bichromate de potasse, faible également (0,5 %) à 60° C. Cela donne de la solidité et de l'intensité au noir. Savonner à chaud ensuite pour donner du brillant et un bon toucher.

Procédé II. — Une autre méthode consiste à teindre dans un bain contenant :

20 0/0 Extrait de Campêche,
4 0/0 Sulfate de Cuivre,
4 0/0 Carbonate de Soude.

On passe rapidement dans ce mélange chauffé à 70° C environ, on met en tas et recouvre d'une toile pour laisser l'oxydation se faire pendant quelques heures.

Cette opération doit être répétée plusieurs fois pour avoir une bonne nuance foncée.

Les noirs faits ainsi, sont moins solides que ceux obtenus par le procédé I et déchargent assez facilement, mais leur facilité d'application, leur bas prix les fait apprécier pour des marchandises communes.

Procédé III. — Teindre 1 heure dans un bain chaud avec :

8 à 10 0/0 Extrait de Campêche.

passer à froid dans un bain contenant :

1,5 0/0 Bichromate de potasse
1,5 0/0 Sulfate de Cuivre.

laver, revenir sur le bain de Campêche, réchauffé à 80° C. et additionné de :

2 0/0 Carbonate de soude.

Manœuvrer 1/2 heure, ajouter :

2 0/0 Sulfate de fer.

Manœuvrer 1/2 heure et finir comme dans procédé I avec savonnage si besoin.

Procédé IV. — Manœuvrer 1 à 2 heures, à chaud, dans un bain contenant :

8 à 10 0/0 Extrait de Campêche,
10 à 15 0/0 Extrait de Châtaignier ,
1 à 2 0/0 Extrait de Cuba ou Quercitron,

lever, tordre, passer à froid dans un bain contenant :

8 0/0 Sulfate de fer,
4 0/0 Craie.

pendant 1/2 heure et repasser à chaud sur le bain de teinture. Finir comme précédemment.

Gris sur coton.

Des teintes grises s'obtiennent en passant le coton dans une solution faible de Campêche pendant un temps relativement court, puis ensuite dans une solution faible de sulfate de fer ou bichromate de potasse. On nuance suivant les tons à obtenir avec, dans le bain de Campêche, addition d'extrait tannique quelconque, de Cuba, etc.

Ces gris peuvent s'obtenir d'une façon continue dans une cuve à roulette dont les divers compartiments sont alimentés avec les solutions voulues.

Teinture de la soie

Noirs sur soie.

Toute la soie se teint presque exclusivement au Campêche.

Là encore, les procédés sont nombreux et exigent une connaissance approfondie de l'art de la teinture surtout quand on charge la soie, simultanément avec sa teinture. Nous ne pouvons entrer dans la description de ces procédés de charge et teinture, qui diffèrent d'une maison à l'autre. Nous nous bornerons seulement à dire que depuis quelques années, le Campêche a vu augmenter considérablement son emploi dans ce genre de teinture, car de récentes découvertes ont mis en lumière, outre son pouvoir d'agent tinctorial, celui d'agent de charge, dans le procédé classique aux sels d'étain et phosphate de soude. Dans cet emploi, plus encore que dans celui de la teinture, seule, il est à recommander

de se servir d'extrait de Campêche, le moins oxydé possible.

Les mordants de fer et de cuivre sont seuls utilisés pour la teinture en noir de la soie avec le Campêche. Comme mordant de fer, c'est le nitrate de fer ou rouille qui est le plus employé.

PROCÉDÉ I. — On passe la soie dans une solution froide de rouille à 15-20° Bé, pendant une 1/2 heure à 1 heure, tord, puis lave à l'eau froide d'abord, tiède ensuite ; on savonne à 80-90° C. pendant 20 minutes. On lave à nouveau et répète ces diverses opérations plusieurs fois. Après le dernier lavage, on teint, à la température de 60 à 80° C. avec :

20 à 30 0/0 Extrait de Campêche,
50 0/0 Savon.

pendant 1 heure à 1 h. 1/2, on lave à tiède, puis à froid et on avive avec acide citrique, tartrique, ou acétique (jusqu'à saveur acide) et une faible quantité d'huile d'olive émulsionnée dans un peu de carbonate de soude.

Cette dernière opération est faite pour donner le toucher craquant et l'aspect brillant demandés à la soie.

C'est là le procédé le plus simple, pour obtenir du noir sur soie.

Sur ce procédé, viennent s'en greffer quantité d'autres nécessités par les genres de soie traitées : grèges, souples, cuites, les charges demandées, le ton voulu, etc.

Nous en citerons quelques-uns seulement, dans leurs grandes lignes.

PROCÉDÉ II. — Mordancer à froid au nitrate de fer, laver, savonner, teindre en bleu de prusse avec 15 à 20 0/0 de prussiate de potasse (ferrocyanure de potassium) et poid égal d'acide chlorhydrique ajouté en deux fois, laver ;

Repasser en nitrate de fer, laver ;
Passer en bain de cachou à 60-80° C. avec
50 à 60 % de cachou

mordancer à froid, dans une solution d'alum ou sulfate d'alumine, laver.

Teindre ensuite avec Campêche et savon, Cuba si besoin.

Aviver.

Le noir obtenu de cette façon a un ton bleu violacé au reflet et permet de récupérer le poids perdu dans le décreusage de la soie.

PROCÉDÉ III. — Mordancer au nitrate de fer, savonner et répéter plusieurs fois ces opérations ;

Teindre en bleu de prusse comme précédemment ;

Donner un bain de Cachou, 100 à 150 0/0, à 60-80° C., additionné de 10 à 15 0/0 de protochlorure d'étain ;

Donner un second bain de Cachou 100 à 200 0/0, que le mordant d'étain précédent permet de mieux fixer ;

Passer en pyrolignite de fer à 9° Bé, laver ;

Teindre avec Campêche et savon ;

Aviver.

Suivant le nombre de passages en nitrate de fer, les quantités de ferrocyanure employées, on obtient ainsi des charges variant de 20 à 100 0/0 au-dessus du pair.

A ces anciens procédés, couramment employés encore, pour certains articles, sont venus s'ajouter il y a quelques années, ceux comportant l'application, pour l'obtention de la charge, de passages alternatifs et répétés en bichlorure d'étain et phosphate de soude, effectuées soit avant, soit au cours des opérations citées plus haut.

Puis enfin, tout récemment, ont paru divers procédés reposant sur la faculté d'obtenir de fortes charges au moyen seul de la fixation sur la fibre, imprégnée à l'étain, d'une grande proportion de Campêche, éliminant ainsi l'emploi des sels de fer et des tanins qui durcissent la soie et la rendent cassante. Dans cette méthode on emploie le Campêche sous forme d'extrait cristallisé dont on met jusqu'à 100 0/0, dans le bain de teinture.

Avec le mordant d'étain seul, la teinte obtenue n'est pas noire mais prune. Il faut nuancer, pour finir, au moyen de colorants d'aniline verts, bleus.

Autres emplois du Campêche

Dans ce rapide exposé, nous venons d'envisager l'emploi du Campêche dans les principales fibres textiles. A ces dernières viennent s'ajouter quantité d'autres matières pour lesquelles il est utilisé aussi avec succès. Nous citerons la teinture des cuirs, des plumes, des fourrures, du papier, du bois ; les impresions diverses sur laine, coton, soie, la préparation des encres, laques pour papiers peints, etc. Chacune de ces industries constituant une spécialité, il ne nous est pas possible d'entrer dans la description des procédés qui y sont appliqués, mais si ces procédés diffèrent quelque peu les uns des autres, en raison de la diversité des matières, des particularités inhérentes à chacune d'elles, le principe de la teinture, impression ou préparation reste le même : former, sur la matière à traiter, une combinaison de campêche et de sels métalliques.

Bois Jaune.

Le bois jaune, dénommé aussi Cuba, est, comme le Campêche, une matière colorante naturelle d'un emploi très étendu, soit pour le nuançage des noirs, soit pour la production de teintes bronzes, olives, vertes et nuançages de couleurs teintes sur mordants. Les tons « Kaki » utilisés pour draps militaires, objets d'équipement en exigent une grande consommation et appellent tout spécialement l'attention sur lui à l'heure actuelle.

La solidité des teintures au bois jaune est bonne au foulage et au lavage. Une exposition prolongée à l'air, brunit la nuance.

Différentes sortes d'extraits ce bois jaune

De même que les extraits de Campêche, les extraits de bois jaune sont vendus à l'état liquide ou pâteux ,sec ou cristallisé. Les relations de richesse colorante entre ces diverses qualités sont les mêmes que pour les extraits de Campêche.

Teinture de la laine.

De toutes les matières colorantes jaunes naturelles, le bois jaune est le plus communément employé et, parmi ces emplois, le nuançage des noirs, ou autres tons, tient la plus grande place. Il s'ensuit que l'application en est faite, d'après les procédés usités pour ces teintes, simultanément avec les autres colorants employés et leurs mordants appropriés.

Lorsque le bois jaune est employé seul, il donne lui-même des tons variant selon les mordants avec lesquels il est appliqué.

Sur bichromate, le ton est jaune vieil or, assez vif ; sur alumine, il est jaune verdâtre ; sur étain, le ton du jaune est le plus vif et le plus solide ; le sulfate de cuivre et de fer font virer la nuance au ton olive. Sauf pour le bichromate qui nécessite toujours le mordançage préalable avant teinture, les autres mordants peuvent être employés par les méthodes en un bain ou en deux bains.

Le mordançage avec le bichromate s'effectue en faisant bouillir la laine, pendant 1 heure, avec 3 à 4 % de bichromate de potasse. On teint ensuite sur bain neuf, avec 5 à 10 0/0 d'extrait de bois jaune.

Celui d'alumine, en deux bains, consiste en un mondançage préalable avec 4 0/0 sulfate d'alumine et 2 0/0 d'acide oxalique. Les mêmes proportions de produits peuvent être employées en teignant en un bain.

Pour mordancer au sel d'étain, on fait bouillir avec :

8 0/0 Protochlorure d'étain.
8 0/0 Tartre

on lave et teint ensuite.

Si l'on travaille en un seul bain, il est bon, avec cette même proportion de sel d'étain, de diminuer celle du tartre et de la remplacer par de l'acide oxalique.

Avec le sulfate de cuivre ou de fer on emploie : en deux bains.

8 0/0 Sulfate de fer
ou 4 0/0 Sulfate de cuivre,
ou mélange des deux et
3 0/0 Tartre,

on lave et teint ensuite.

En un bain, on prend.

4 à 8 0/0 Sulfate de fer,
2 à 4 0/0 Sulfate de cuivre.
ou mélange des deux
et 4 0/0 d'acide oxalique

avec le colorant nécessaire.

De façon générale, les teintures en deux bains, fournissent des teintes plus solides au lavage que celle en un bain, mais elles sont moins vives.

Des teintes « Kaki » s'obtiennent directement avec le bois jaune seul et les sels de fer et de cuivre, mais elles sont moins solides, ainsi faites, que celles fournies par le mordançage préalable au bichromate et nuançage du jaune, dans le bain de teinture, avec d'autres colorants.

Teinture sur coton.

A part pour le nuançage des noirs et en en suivant leurs modes de teinture, le bois jaune est peu employé pour la teinture du coton et de la soie.

Quercitron.

Cette matière colorante jaune peut servir aux mêmes emplois que le bois jaune, en ce qui concerne la laine ou le coton. Elle subit les mêmes actions de la part des divers mordants. Elle ne s'emploie pas dans la teinture de la soie.

Gaude.

Sur laine et sur soie, cette couleur végétale, sur mordant d'alumine, donne un jaune franc vif, d'une excellente solidité à la lumière. Elle n'est pas employée sur coton.

Graines de Perse et Graines d'Avignon.

Cette matière colorante jaune est surtout em-

ployée dans les couleurs d'impression et la préparation des laques jaunes. Avec les divers mordants, elle se comporte comme les autres colorants jaunes.

Bois Rouge.

Ce bois dénommé aussi Bois de Brésil, de Lima, de Sainte-Marthe, donne une matière colorante rouge d'un emploi assez important surtout dans la teinture des fourrures ou, associé à d'autres matières, il donne le ton brun, rougeâtre de la loutre.

Comme pour le Campêche et le bois jaune, les extraits de bois rouge sont vendus sous forme liquide, sèche ou cristallisée.

Teinture de la laine.

Sur laine mordancée au bichromate, avec ou sans addition d'acide sulfurique ou de tartre, on obtient un ton brun rouge, violacé. La nuance est plus vive, si l'on teint sur mordant d'alumine composé de :

5 à 6 0/0 Sulfate d'alumine,
5 0/0 Tartre.

L'addition de craie ou d'acétate de chaux, dans le bain de teinture, corse la nuance, et la rend plus vive.

Enfin, si le bain de mordançage à l'alumine est additionné le 1 0/0 de protochlorure d'étain, on obtient encore un rouge plus éclatant, Une addition de matière colorante jaune, dans le bain de teinture, quercitron par exemple, permet d'obtenir une nuance écarlate.

Sur soie ou sur coton, le bois rouge est peu employé, sauf dans quelques couleurs d'impression.

Dans la teinture des fourrures en brun, les procédés d'emploi du bois rouge sont nombreux, mais, comme pour le Campêche, ils varient d'une maison à l'autre et sont tenus secrets par les spécialistes en ce genre de teinture.

RECETTES ET FORMULES.

(Avec échantillons).

Teinture de la laine avec l'extrait de Cuba.

Echantillon n° 156.

On teint en un bain, avec :
6 0/0 *Cuba* 20° *B.*
4 0/0 Sulfate d'alumine.
2 0/0 Acide oxalique.

Echantillon n° 157.

On teint en un bain, avec :
6 0/0 *Cuba* 20° *B.*
4 0/0 Sulfate de fer
2 0/0 Sulfate de cuivre.
4 0/0 Acide oxalique.

Echantillon n° 158.

On mordance, pendant une heure, au bouillon avec :
3 0/0 Bichromate de potasse.
2 0/0 Tartre.

Rince et teint, sur nouveau bain, avec :
6 0/0 *Cuba* 20° *B.*

Teinture de la laine avec l'extrait de Quercitron.

Echantillon n° 159.

On teint en un bain, avec :
6 0/0 *Quercitron TQ* 20°.
8 0/0 Protochlorure d'étain.
4 0/0 Tartre.
2 0/0 Acide oxalique.

Echantillon n° 160.

On mordance avec :
3 0/0 Bichromate de potasse.
2 0/0 Tartre.

Rince et teint, sur nouveau bain, avec :
6 0/0 *Quercitron TQ* 20° *B.*

Echantillon n° 161.

On teint en un bain, avec :
6 0/0 *Quercitron DN* 20° *B.*
8 0/0 Protochlorure d'étain.
4 0/0 Tartre.
2 0/0 Acide oxalique.

Teinture de la laine avec l'extrait de bois rouge (Lima).

Echantillon n° 162.

On mordance avec :
6 0/0 Sulfate d'alumine.
5 0/0 Tartre.

Rince et teint sur nouveau bain, avec :
6 0/0 *Rouge N* 30° *B.*

Echantillon n° 163.

On mordance avec :
3 0/0 Bichromate de potasse.
2 0/0 Tartre.

Rince et teint sur nouveau bain, avec :
6 0/0 *Rouge N* 30° *B.*

Echantillon n° 164.

On mordance avec :
2,5 0/0 Bichromate de potasse.
1 0/0 Sulfate de cuivre.
2 0/0 Acide sulfurique.

On rince et teint, sur nouveau bain, avec :
6 0/0 *Rouge N* 30° *B.*

Teinture de la laine avec l'extrait de Campêche.

Echantillon n° 165.

On mordance avec :
3 0/0 Bichromate de potasse.
3 0/0 Tartre.
2 0/0 Alun.
4 0/0 Acide sulfurique.

On rince et teint, sur nouveau bain, avec :
6 0/0 *Hématol HC.*

Echantillon n° 166.

On mordance avec :
3 0/0 Bichromate de potasse.
2 0/0 Tartre.

On rince et teint, sur nouveau bain, avec :
15 0/0 *Hématol HC.*

Echantillon n° 167.

On teint en un bain, avec :
15 0/0 *Campêche N 30° B.*
4 0/0 Sulfate de fer.
2 0/0 Sulfate de cuivre.
2,5 0/0 Acide oxalique.

Echantillon n° 168.

On mordance avec :
2,5 0/0 Bichromate de potasse.
1 0/0 Sulfate de cuivre.
2 0/0 Acide sulfurique.

On rince et teint, sur nouveau bain, avec :
8 0/0 *Cuba 20° B.*
3 0/0 *Rouge N.*
1 0/0 *Hématol HC.*

Echantillon n° 169.

On teint en un bain, avec :
0,5 0/0 *Campêche N 30° B.*
1 0/0 Extrait de Sumac 25°.
0,2 0/0 *Rouge N 30° B.*

Après une demi-heure d'ébullition, on ajoute :
0,5 0/0 Sulfate de fer.
et continue à teindre pendant une demie heure.

Echantillon n° 170.

On mordance avec :
3 0/0 Bichromate de potasse.
3 0/0 Tartre.
2 0/0 Alun.
4 0/0 Acide sulfurique.

On rince et teint sur nouveau bain, avec :
4 0/0 *Hématol HC.*
3 0/0 *Cuba 20° B.*

ARTICLE DEUIL IMPRIME, EN CAMPECHE RONGE.

Par M. P. DOSNE.

Le campêche revenant à la mode, par force majeure, j'extrais de mon livre de fabrication, sur la demande de M. Lefèvre une formule avec laquelle j'ai, autrefois, il y a quelque quarante ans, exécuté de nombreuses commandes.

1. *Mordançage.* — Préparer un mélange, de
2 p. pyrolignite de fer à 14° B.
et 1 p. pyrolignite d'alumine à 11° B.
le porter à 4° B. et foularder deux fois.

2. *Séchage.* — Sécher à la hot-flue, mais pas au-dessus de 60° C., la pièce doit sortir sèche et de couleur grise, si elle était rouillée ou rousse, le blanc futur serait gravement compromis.

3. Je lis dans mes notes *cylindrer* ; en effet dans les coursiers à air chaud d'autrefois, les pièces arrivaient, plus ou moins plissées, et mal en toilette pour l'impression de sujets fins ; les hot-flue actuelles dispensent de cette précaution.

4. Préparation du *rongeant :*

Jus de citron commercial....	4 litres
Eau	2 litres
Acide oxalique	400 gr.
Bisulfate de potasse.....	400 gr.
Amidon grillé foncé.....	2.250 gr.

Ce rongeant doit s'imprimer fraîchement fini ou au moins attiédi. Les proportions sont à respecter ; plus de jus de citron rendrait la couleur collante, plus de sel provoquerait une cristallisation : enfin j'ajoute qu'on additionnait souvent ce rongeant de quelques gouttes d'acide sulfurique, lorsque l'on échantillonnait le commencement de la première pièce.

Il va sans dire que l'impression de cette couleur acide est délicate et que si l'on a un coursier de machine à imprmer à plaques il faut éviter à tout prix que les pièces ne les touchent.

5. L'impression étant finie, la pièce est prête au dégommage et, si cette opération ne doit pas se faire immédiatement il convient de conserver les pièces en un lieu chaud et sec, la couleur imprimée étant fort hygroscopique et causant des rapplicages avec la plus grande facilité.

Le dégommage qui se faisait en bouse et craie au bouillon, pourrait se faire en silicate.

Il ne reste plus qu'à teindre en campêche.

Là mes notes sont muettes, ce qui n'a sans doute aucune importance, puisque sur le marché on trouve des extraits, avec lesquels, de toute façon, il faudra faire des essais préalables pour établir les doses respectives de campêche et de bois jaune, ainsi que la concentration du bain, suivant que l'opération se fera en boyau, comme autrefois, ou bien au large sur gigger.

Ce numéro a été publié en mars 1915.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Paris. — Typ. A. DAVY, 52, rue Madame. — *Téléph.* : Saxe 04-19

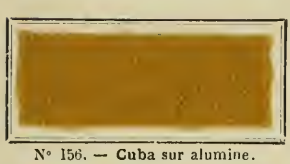
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

TOME XVIII. — N° 215 **CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 5** 1er NOVEMBRE 1914.

Teintures avec des extraits de bois colorants

(*Compagnie Française des Extraits Tinctoriaux et Tannants*)

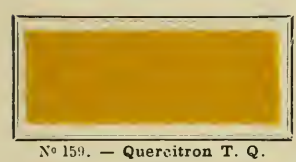
1°. — *Teintures sur laine*



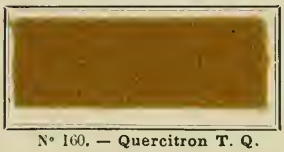
N° 156. — **Cuba** sur alumine.

N° 157. — **Cuba** sur fer et cuivre.

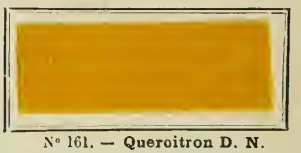
N° 158. — **Cuba** sur chrome.



N° 159. — **Quercitron T. Q.** sur étain.



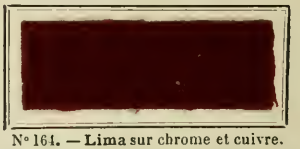
N° 160. — **Quercitron T. Q.** sur chrome.



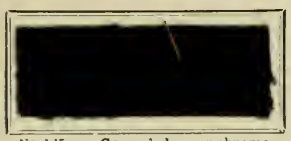
N° 161. — **Quercitron D. N.** sur étain.

N° 162. — **Lima** sur alumine.

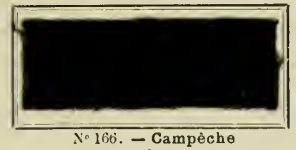
N° 163. — **Lima** sur chrome.



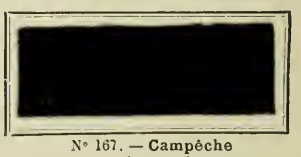
N° 164. — **Lima** sur chrome et cuivre.



N° 165. — **Campêche** sur chrome et alun.



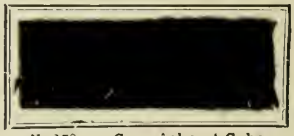
N° 166. — **Campêche** sur chrome.



N° 167. — **Campêche** sur fer et cuivre.

N° 168. — **Campêche, Cuba, Lima** sur chrome et cuivre.

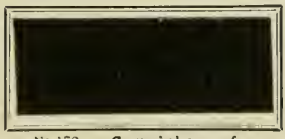
N° 169. — **Campêche** et **Lima** sur fer.



N° 170. — **Campêche** et **Cuba** sur chrome et alun.

2°. — *Teintures sur coton*

N° 171. — **Campêche** sur fer.



N° 172. — **Campêche** sur fer.

N° 173. — Mode au **Campêche**.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

18e Année — N° 216. — Tome XVIII — 1er Décembre 1914

LE METRAGE INDUSTRIEL DES TISSUS

Par M. GIOVANNI TAGLIANI

Parmi les opérations d'une certaine importance, qui font partie de la complexe manutention des tissus, il faut mentionner celles du pliage, qui sont les dernières et qui ont pour but de disposer le tissu fini sous une forme plus adaptée à la subdivision en pièces petites et maniables. Le but de cette répartition, qui réduit la masse primitive, est de donner au tissu une forme convenue de pliage, de le rendre plus apte à l'expédition en caisses ou en ballots, mais avant tout de le rendre plus vendable.

Pour ordonner et présenter agréablement, en vue de la vente, un assortiment varié du même tissu, il est nécessaire que la marchandise n'occupe pas une place trop grande.

Le métrage des pièces a donc une importance toute spéciale, puisque, tout en assurant un contrôle de la longueur acquise pendant les multiples opérations industrielles, il donne une subdivision proportionnée en pièces plus petites d'un nombre déterminé, et simplifie commodément, pour l'industriel et pour l'acheteur, le calcul commercial.

Il est certainement plus sûr de recevoir des pièces, avec les indications exactes de métrage, car, de cette façon, on élimine toute raison de contestation entre celui qui vend et celui qui achète.

Autrefois quand le travail de métrage donnait lieu à des différences, qui étaient toujours faites de bonne foi, elles s'arrangeaient par une bonification d'une part ou de l'autre, grâce à de longs rapports commerciaux existant entre les clients ; aujourd'hui le métrage par des moyens mécaniques ne devrait plus conduire à des différences dans la longueur et tous les motifs d'erreurs et d'appréciations inexactes devraient être évités.

APPAREIL METRON. — Vue d'ensemble.

*
* *

Il n'est donc pas inutile de s'arrêter quelque peu sur les méthodes de métrage suivies jusqu'à ce jour, pour cette dernière opération industrielle qui demande des soins, de l'habileté et du temps, facteurs qui semblent, au premier abord, être de second ordre, mais qui n'ont pas une valeur négligeable pour la vente.

Dans les temps passés, le métrage à la main, le seul employé, ne pouvait être ni rapide, ni exact, puisqu'il dépendait, en grande partie, de l'attention de l'ouvrier à disposer successivement et exactement le tissu sur le mètre. Selon les différentes tensions données au tissu de mètre à mètre, il en résultait facilement des variations, et il suffisait de contrôler une pièce pour se rendre compte des écarts très sensibles obtenus avec cette méthode habituelle de métrage.

Outre ce métrage à la main, il y avait celui à l'aune adopté spécialement pour des métrages

longs et qui se faisait avec un dispositif fixé au mur, pourvu de deux bras, l'un fixe, l'autre mobile, munis d'une série de plaquettes glissantes. Ces plaquettes portaient généralement des pointes auxquelles on accrochait le tissu.

Ce dispositif, qui actuellement n'est utilisé que très peu, et spécialement pour les tissus lourds et qui rappelle la mesure française, l'aune, a, sur le système à main, l'avantage que le bras mobile peut être placé à une mesure quelconque yard, archine mètre, etc. Le métrage à l'aune est aussi sujet à de fortes différences, dues à une inclinaison plus ou moins forte des plaquettes, à leur usure et particulièrement à la manière de tendre le pli du tissu, et lui faire subir des tensions différentes, on pourrait même dire des accrocs, provenant de ce que l'ouvrier accroche aux plaquettes, le tissu se déroulant d'un rouleau de 240 à 360 mètres de longueur, qui se trouve en contre-bas et à une certaine distance de l'aune. Ces différences sont d'autant plus sensibles que les pièces sont fortement apprêtées, et fatiguent l'ouvrier, ce qui ne lui permet plus de juger la juste tension qu'il doit donner de crochet à crochet.

Les moyens purement mécaniques qui sont venus ensuite, s'ils ont l'avantage d'assurer le placement sur table du tissu, avec des dispositifs spéciaux donnant aux plis une longueur donnée, ne garantissent pas d'une manière absolue la mesure constante de tous les plis, puisque les pièces, généralement enroulées, subissent un tirage variable dans le passage du rouleau à la table de pliage. Les procédés que l'on a pour retenir sur des tables, planes ou arrondies, les plis superposés, ne répondent pas entièrement au but, de sorte que pour tenir compte des oscillations et des contractions successives on est obligé souvent d'augmenter chaque pli, de quelque millimètres, rectifiant ainsi, approximativement, les différences de mesure. Indépendamment de cette disposition, le compteur automatique qui fonctionne sur quelques-unes de ces tables, et qui est mis en mouvement au moyen d'un système de rotation donné ou par adhésion directe au tissu, indique des longueurs et des mesures bien différentes de celles des plis superposés ; pour cette raison, dans la plupart des cas, il est inutilisable. Les tissus destinés à être métrés et enroulés en même temps, nécessitaient jusqu'à ce jour deux opérations indépendantes. Il en était de même quand le tissu de grande longueur, devait être doublé, mesuré et enroulé suivant une mesure donnée.

L'opération presque simultanée de doubler et de mettre sur table devait se faire indépendamment de celle de l'enroulage, en procédant séparément au comptage des plis métrés. Chacun se rend compte que tout cela devait conduire à bien des erreurs et à des fautes d'inattention dans le numérotage de tant de plis superposés.

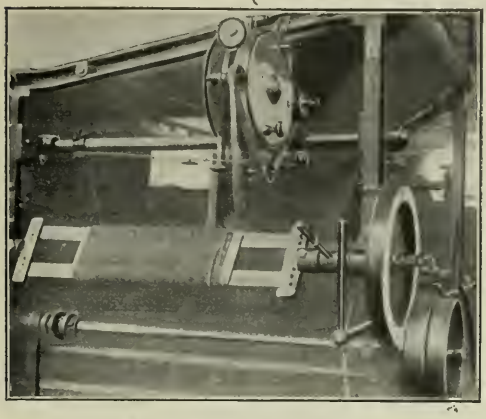
Depuis quelques années, on a remédié, en partie, à cet inconvénient en mettant avec la pièce, pendant l'enroulage, et la mise en plis sur table, un ruban de papier métré. Sans aucun doute, cette méthode marque un avantage indiscutable sur les méthodes antérieures, tout en présentant cependant, dans certains cas, des inconvénients d'autre nature dont il sera utile de tenir compte.

Ces rubans de papier sont généralement fabriqués avec des machines spéciales, les disposant en rouleaux comprenant deux, trois, quatre ou davantage de longueurs progressives de 0 à 20, 30, 35, 40, 45, 50, etc., mètres, ou yards, ou autre unité de mesure, d'après la longueur à donner aux pièces.

Pour l'emploi de ces rubans, dans l'industrie de la laine, du coton, de la soie, etc., on dispose le travail de manière que, durant l'enroulage final des pièces, ils se déroulent du disque à bobine et s'enroulent simultanément avec la pièce; à la fin de chaque pièce, le ruban de papier indique, avec la mesure marquée à son extrémité, les unités et fractions d'unités de longueur de la pièce enroulée.

L'emploi de ces rubans, lorsque la numération progressive ne renferme pas d'omission, présente l'avantage d'une grande rapidité de travail (en évitant l'emploi séparé, des machines à mesurer) en outre, ils assurent une certaine exactitude des mesures et permettent le contrôle, en tous temps, de la longueur des pièces, sans les dérouler. Comme nous l'avons fait remarquer, l'emploi de ce procédé n'est pas exempt de certaines complications. Il a aussi l'inconvénient d'occasionner des frais assez importants. En effet, dans une même fabrique où l'on produit des pièces de longueurs très différentes (par exemple, variant de 20 à 70 mètres), on est alors obligé d'avoir un grand assortiment de rubans de diverses longueurs, afin d'éviter le grand gaspillage qui résulterait de l'adoption d'un type unique de ruban, dont la longueur devrait nécessairement égaler la longueur maximum des pièces en travail. De même si dans une même fabrique, on doit confectionner des tissus avec des unités de mesure diverses, selon les différents marchés où doit aller la marchandise (mètres, yards, archines, etc.) l'assortiment des rubans, dont la fabrique doit se munir, devient d'autant plus grand. En outre, il arrive que, pour chaque longueur donnée, que le fabricant se propose de produire, il résulte,en pratique, de sensibles différences de pièce à pièce, et il lui

faudra toujours donner aux rubans, une longueur supéreure à la longueur moyenne des pièces. Dans ce cas encore, l'excédent, est perdu et l'on



METRON. — Vue de détails.

constate toujours un gaspillage de ruban métré, qui, pour certains fabricants, peut être minime, mais pour d'autres arrive à des pourcentages très élevés.

De plus le ruban métré, duquel il s'est agit jusqu'à présent, revient nécessairement à un prix assez élevé, vu que sa fabrication réclame l'emploi d'un personnel spécial et d'installations assez coûteuses. Toutes ces différentes raisons ont fait que de nombreux établissements de l'industrie textile, tout en appréciant les avantages pratiques du ruban métré, préfèrent y renoncer, de sorte que son emploi ne s'est pas vulgarisé comme il eût été désirable pour assurer une plus grande garantie réciproque entre producteurs et acheteurs.

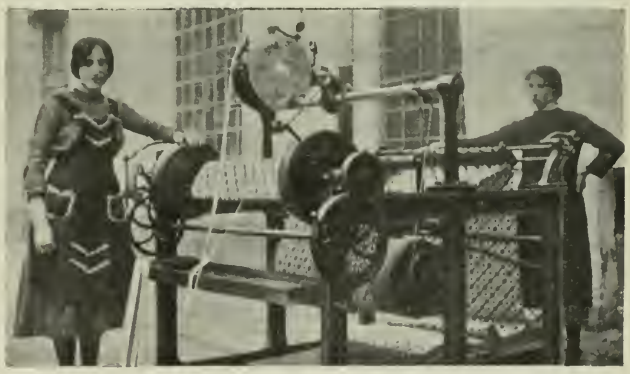
L'établissement de Crusinallo, qui dépend de la « *Stamperia Italiana Ernesto De Angeli per l'industria dei tessuti stampati* » qui fait une grande consommation de rubans métrés, a construit et breveté récemment un appareil très ingénieux nommé « *Métron* » qui produit sur les machines, mêmes que l'on emploie pour l'enroulage final des pièces, le ruban métré sur papier, dans la mesure de longueur convenant à celle des pièces enroulées, quelle que soit cette longueur et l'unité de mesure demandée.

Avec cet appareil, un assortiment de rubans, de longueurs et de mesures différentes est rendu superflu, et l'on évite tout gaspillage de ruban par excédent de longueur. En outre, ce qui est plus important, le prix de revient du ruban est très bas (un peu plus du tiers du prix auquel revient le ruban métré), réduisant ainsi le prix de production au prix du papier seul.

Le fonctionnement de l'appareil est absolument automatique, et ne demande aucun soin spécial de l'ouvrier. Le ruban blanc, non métré, qui alimente l'appareil est placé en rouleaux de grande longueur, donc de grande durée, ce qui donne une forte économie de temps.

La société susnommée, qui emploie déjà un grand nombre de ces métreurs automatiques « *Métron* » en a entrepris la construction et a décidé d'en mettre en vente un certain nombre.

Je pense servir l'intérêt général en attirant l'attention des industriels sur la méthode ingénieuse du métrage, avec le « *Métron* » qui est d'une utilité indiscutable, car elle donne des mesures toujours constantes. Toute inexactitude dans le métrage correspond toujours à un désavantage pour le producteur ou l'acheteur. On évite tout inconvénient par l'emploi des



METRON. — Autre vue d'ensemble.

appareils « *Métron* ».

Quand le travail de la fabrication cesse, et que commence celui des opérations et des calculs commerciaux, le « *Métron* » rend des services signalés.

Milan, déc. 1914.

LA GUERRE EUROPEENNE ET SES CONSEQUENCES POUR L'INDUSTRIE DES MATIERES COLORANTES ET CELLE DE LA TEINTURE (1)

Par M. LEON LEFEVRE

(QUATRIÈME ARTICLE)

La situation ne s'est guère modifiée depuis le mois dernier ; elle s'est plutôt aggravée, en ce sens, que les stocks de matières colorantes vont toujours en diminuant et que la perspective de fabrications nouvelles, même dans les pays neutres, apparaissent encore lointaines. aux uns, les matières premières manquent; pour les autres, le défaut de chimistes expérimentés se fait vivement sentir. Le résultat final ne change pas : pénurie de plus en plus grande de couleurs, et prix de vente en conséquence.

L'aniline — réquisitionnée en France, pour la défense nationale, — fait à peu près complètement défaut. On parle d'envois anglais au prix de 4 fr. 75 à 5 fr. le kilogr., prix de guerre assurément, et encore la sortie ne se fait pas sans difficulté, l'exportation étant interdite, sauf pour les amis, mais la douane est la douane, et l'amitié la convaint difficilement.

Comme autres noirs, on trouve encore un peu, mais difficilement du *noir naphtylanine* et du noir *naphtaline ;* les noirs diazotés, pour coton, sont plutôt rares, et les développateurs encore plus. Naturellement, les prix se ressentent de cette rareté.

Les colorants soufrés : *thiocatéchines, cachou de Laval* se trouvent encore ; comme couleurs basiques pour coton, citons le *rouge B P*, le *violet direct R* et le *vert direct B N*.

Pour la laine, les *orangés, ponceaux* et *roccelline*, ainsi que quelques bleus solubles, ne manquent pas ; il en est de même pour les substituts et les extraits d'oseille : les *jaunes* S et SS se ressentent de la réquisition de l'oléum pour les besoins de la guerre.

Dans la région lyonnaise, les succursales des usines allemandes travaillent un peu, avec, paraît-il, des matières premières importées d'Allemagne, comme en Angleterre d'ailleurs, (voir la lettre du prof. Armstrong aux annexes. C'est un expédient fâcheux, dont l'utilité ne me paraît pas démontrée, même après les explications données au journal le *Matin*, par la Chambre de Commerce de Lyon. On lit dans ce journal, 27 mars, 2e page, 4e colonne :

« On ne comprit l'importance du danger que le jour où il fallut les mettre toutes sous séquestre. » (les succursales allemandes).

Vraiment, ce journaliste a dû mal comprendre ce qui lui a été dit ; car, s'il en était autrement, la subtilité bien connue des Lyonnais, aurait été singulièrement en défaut, pour ne pas avoir vu, avant la guerre, quel danger courait l'industrie de la teinture, tout entière entre les mains de ses fournisseurs allemands.

Je continue la citation.

« Mais force fut de se résoudre à les laisser fonctionner, quand ce n'eût été que pour assurer la teinture des quantités énormes de drap réclamées par l'administration de la guerre et des étoffes noires demandées d'urgence par le commerce de deuil. »

J'avoue que cet aveu m'a rendu rêveur, je pensais, qu'en temps de guerre, tout le monde devait faire un effort pour se passer des produits de l'ennemi.

Il paraît que non, et pour teindre les draps militaires, la Chambre de commerce de Lyon demande des produits allemands !

Je crois qu'il était possible de s'en passer. J'ignore quelles sont les exigences de l'administration militaire pour la couleur de ses étoffes, mais, je pense qu'on aurait pu l'amener à employer des couleurs françaises — il y en a encore et on aurait pu lui en fabriquer dans des usines françaises.

Quant aux noirs pour deuil, le campêche — fabrication française — est tout indiqué.

Mais voilà, on ne sait plus teindre en campêche, et évidemment, pour modifier les habitudes prises, il faut une grande énergie et de la compétence ancienne qu'on ne trouve peut-être plus.

A propos de ces articles deuil, je me demande quelle serait l'impression des parents ou des veuves de nos vaillants soldats tombés glorieusement pour la France, s'ils apprenaient qu'ils portent sur eux, pour pleurer leurs chers morts, des vêtements teints avec les couleurs fournies ou fabriquées par nos ennemis et à leur profit !

Enfin, passons.

Je ne tirerai aucune conclusion de ces faits, mais il est bien évident, que, l'autre lutte, la lutte commerciale et industrielle, sera très dure,

(1) Voir les Nos de *Septembre, Octobre* et *Novembre* 1914.

si on n'aplatit pas complètement l'orgueilleux empire,

Celui de qui la tête au ciel était voisine
Et dont les pieds touchaient à l'empire des morts.

Ceci, espérons-le, sans quoi nous risquons fort d'être encore dupes. Comme le dit fort justement Sir William Ramsay — avec qui je suis très honoré de me rencontrer — dans une lettre au *Times*, que l'on lira pus loin : « Même maintenant,nous restons aveugles aux méthodes commerciales de l'Allemagne. » Or, les Allemands sont fourbes, souples et lâches, et parmi eux, il y en a qui sont encore plus fourbes et plus souples. Ceux-là, ont prévu, depuis deux ou trois ans, que la guerre serait inévitable, et, dès lors, ils ont pris toutes leurs précautions pour sauvegarder leurs intérêts. Tous leurs agents étrangers ont été naturalisés de façon à les conserver, les hostilités déclarées en France. Ces agents sont en même temps des défenseurs avisés des intérêts laissés en pays ennemi, ils travaillent à conserver la clientèle, et si cela devient inévitable, ils faciliteront la liquidation, s'entreposeront et agiront avec les nouvelles affaires françaises, ils sont Français officiellement, et arriveront à faire un mélange moitié boche, moitié français, que l'on servira à la clientèle, avec quelques phrases pompeuses et patriotiques, et le tour sera joué, et les intérêts allemands sauvés.

Soyons clairvoyants, faisons nous-même nos affaires et méfions-nous des naturalisés de fraîche date, dont la naturalisation n'a été qu'une tactique commerciale. Ouvrons l'œil et ne nous laissons pas rouler une seconde fois.

La combinaison anglaise pour parer au manque de matières colorantes n'a pas trouvé grand succès auprès des capitalistes (voir plus loin). Vivement critiquée par les esprits clairvoyants de haute valeur, elle a été faiblement défendue à la Chambre des Communes par les représentants du gouvernement et l'argumentation du ministre du Commerce anglais qu'on pourra lire aux annexes, est loin d'être convaincante.

Je persiste à penser que la combinaison projetée ne représente pas une bonne solution du problème qui se pose : le remplacement des couleurs allemandes.

Je crois que plusieurs affaires, ayant des liens entre elles, tout en restant indépendantes comme direction, d'importance moyenne, comme capital, seraient beaucoup mieux aptes à réussir dans cette industrie si spéciale qu'une seule vaste affaire ; étant entendu que les débuts seront évidemment assez difficiles. Mais j'ai la conviction qu'en agissant méthodiquement et scientifiquement, et qu'en employant ce qu'il peut y avoir de bon et même d'excellent dans les méthodes commerciales allemandes, on doit arriver au succès.

Il suffit de vouloir et de s'entendre sur la marche à suivre, et non pas agir isolément en vue d'un but particulier ou d'un intérêt local.

L. L.

Annexes

ANGLETERRE

I. — Quelques lettres.

Dans une lettre publiée le 1er mars, par le *Morning Post*, le prof. H.-E. ARMSTRONG, estime que la situation est presque sans espoir, par suite de l'ignorance lamentable des hommes politiques, en matière scientifique. M. RUNCIMAN, dit-il, s'est moqué des chimistes anglais. C'est ainsi qu'il déclare, dans son discours au Parlement : « Quand je songe à la façon dont quelques-uns de nos chimistes ont été littéralement achetés par des maisons étrangères, je m'étonne que l'on puisse soutenir que nous n'avons pas les ressources suffisantes en connaissances chimiques. » Nous avons le droit de demander la rétractation publique de cette expression, si la fabrication des couleurs doit être tentée de façon sérieuse, si nous voulons que cette industrie demeure, il nous faut choisir, pour diriger l'entreprise, des hommes aussi capables que l'était feu le Dr H. CARO, qui joua un si grand rôle dans le développement de la Badische Aniline, ou que son successeur, le professeur BERNSTHSEN, ou le professeur DUISBERG, à qui la maison Bayer doit sa magnifique situation actuelle. Nous avons chez nous des hommes aussi compétents, dont on pourrait immédiatement utiliser les services. Mais ce ne sont mainfestement pas des têtes que veulent ceux qui conseillent le Gouvernement, ce sont des intelligences soumises. Si nous avions été sérieux, sinous avions été organisés, il y a des mois que nous aurions mobilisé nos forces chimiques pour la préparation des couleurs, et nous aurions pu compter sur une douzaine de savants notables et sur leurs élèves. La situation est aujord'hui tellement grave que des licences sont accordées pour traiter de l'achat des couleurs avec l'ennemi. Notre déchéance vient de ce que nous nous sommes désintéressés de la science et que nous ne voyons ni nos besoins, ni les occasions opportunes. Notre manque de courage et d'initiative est déplorable, et notre individualisme constitue l'obstacle le plus

grave. Notre impuissance est symptomatique de l'état du pays. Le Gouvernemnet est, en majorité, entre les mains d'amateurs, seuls, les services spéciaux sont dirigés par des hommes compétents ; mais leurs travaux sont-ils encore considérablement gênés par une classe officielle ignorante. Et, quand nous reconnaissons que des améliorations sont nécessaires dans notre administration, le Comité nommé pour examiner la question ne compte, parmi ses membres, qu'un seul représentant de la science, — la Société Royale, pourtant, ne proteste pas. La pire caractéristique de l'attitude du Gouvernement est de vouloir empêcher la fondation d'usines autres que celle qui doit être établie maintenant, sous le contrôle de l'Etat, et qui puissent, au moment voulu, supporter avantageusement la comparaison avec les fabriques colossales de l'Allemagne. Le projet gouvernemental peut contribuer à surmonter les difficultés immédiates, mais il est voué à un échec inévitable, et nous serons alors moins avancés que jamais.

Le *Times* du 10 mars publie une lettre dans laquelle Sir WILLIAM RAMSAY déclare que la *British Dyes Ltd* est condamnée à la faillite pour deux raisons au moins. La première, c'est parce qu'elle n'est pas dirigée par des chimistes et que ce sont des chimistes qui *doivent* en avoir en grande partie la direction. Il cite, à l'appui de sa thèse, un certain nombre d'industries chimiques et métallurgiques qui doivent leur prospérité aux chimistes compétents qui les dirigent. Si la *British Dyes Ltd* ne suit pas cet exemple, elle doit renoncer à tout espoir. La seconde raison est qu'aucune protection contre la concurrence étrangère ne saurait sauver la situation. *La seule mesure à prendre est l'exclusion complète des couleurs allemandes.* Même maintenant, nous restons aveugles aux méthodes commerciales de l'Allemagne. Les fabricants allemands, soutenus par la puissance de l'Etat (si toutefois il existe encore un Etat allemand après la guerre) vendront leurs matières colorantes à plus bas prix que nous, s'asureront complètement du marché et établiront alors un monopole. Ce fut leur politique dans le passé, ce sera leur politique dans l'avenir. Soyons avertis à temps. Il y a en Angleterre une ample provision de talents chimiques, aussi bien scientifiques que techniques. Tous les chimistes ne demandent qu'à servir leur pays. Ce qu'il importe donc de faire, c'est de réunir un conseil de chimistes et de leur demander leur collaboration pour les recherches à faire et leurs avis. Il faut aussi proclamer *que toute importation de matières colorantes allemandes sera absolument interdite* et les capitaux afflueront. Toute autre politique serait imprévoyante. L'industrie chimique allemande constitue un immense trust sous la protection du gouvernement. La France et la Russie envisagent sérieusement cette politique d'exclusion, et, si la Grande-Bretagne permet encore les importations, elle sera l'entrepôt de tous les produits chimiques de l'Allemagne, jusqu'à l'heure où, toute concurrence étant étranglée, nous devrons payer des prix exorbitants pour tous les produits manufacturés d'importation.

De son côté, Sir HENRY ROSCŒ écrit dans le *Times :* Ce qui se paie dans toutes les industries, et surtout dans celles qui dépendent de la mode, ce sont les nouveautés. On donnera n'importe quel prix pour une nuance, une teinte nouvelles, pour un style nouveau. Ce n'est pas la fabrication des couleurs courantes qui fera le succès financier et définitif de la nouvelle compagnie anglaise de matières colorantes. Leur préparation est dans le domaine public. C'est la chose nouvelle qui fait le succès en affaires, et seul le chimiste chercheur peut, par ses découvertes, faire du nouveau, et, cependant, cet homme n'aura aucune voix dans la direction des affaires de la nouvelle compagnie, il ne sera appelé que lorsque ses supérieurs administratifs jugeront à propos de lui demander de les aider à résoudre quelque difficulté. Les Allemands, eux, firent confiance dès le début, à l'homme de recherches et lui donnèrent une place dans la direction. Les chimistes anglais ont soutenu, depuis trente ans, la même doctrine, sans beaucoup de succès. Aujourd'hui, la crise est là. Allons-nous continuer les mêmes errements ? Sommes-nous trop fiers pour arracher une page, une page d'or, au livre de l'ennemi ? Si nous ne le faisons pas, la réussite est improbable, sinon impossible. Dans l'industrie des couleurs, c'est donc le chimiste qui cherche et lui seul qui peut soutenir le drapeau, en apportant des forces nouvelles, en créant des développements nouveaux. Le capital ne saurait suffire, pas plus que le talent ; ce qu'il faut, c'est l'intelligence, l'imagination, l'habileté et la science du chimiste. Nous avons l'argent et nous avons les hommes. Chacun d'eux doit être à sa juste place pour produire utilement.

II. — A la Chambre des Communes.

En réponse à une question qui lui fut posée, le 8 mars, à la Chambre des Communes, M. RUNCIMAN fit savoir que la Compagnie nou-

velle invitait à souscrire pour des parts ceux qui utilisent des teintures et des couleurs comme aussi tous ceux qi désirent contribuer à l'approvisionnement. Pour cette dernière catégorie de souscripteurs, il ne saurait être question de se fournir à la Compagnie. Aucune règle ne fixe les droits d'un participant à une fourniture de couleurs, d'après sa souscription. Dans le cas où des établissements comptant sur un approvisionnement se trouveraient, *bona fide* dans l'impossibilité de souscrire qu'une somme restreinte, ils seraient traités avec les égards dus à leur situation.

A la Chambre des Communes, le 11 mars, M. H. Booth appela l'attention sur le prospectus de la *British Dyes Ltd* paru dans le *Times* du 6 mars. Pour lui, le projet est un fruit bâtard.. Le prospectus est aussi vague et aussi trompeur que possible. Ce n'est qu'une invitation à payer. Aucun promoteur de compagnie n'a jamais eu l'audace d'en proposer un semblable. Le Comité chargé d'aviser à de nouvelles dispositions, a refusé d'y consentir. Le Trésor ou le Gouvernement seraient-ils passés outre ?

M. Pennefather déclara que le prospectus devrait renseigner sur le capital de « Read Holliday and Sons » et sur les appointements à payer à M. Holliday et à M. Turner. Il exposa un calcul lui permettant de conclure que la Compagnie serait dans une détresse financière quand le moment viendrait de la répartition.

Sir F. Cawley dit qu'il ne trouvait nulle part de partisans du projet, si ce n'est au Ministère du Commerce. Alors même que le projet réussirait, la Compagnie serait une combinaison présentant les pires caractères d'un trust américain. Quant au crédit destiné à des travaux de recherche, le Gouvernement n'a pas le droit de disposer de l'argent public au profit d'une Compagnie.

Pour Sir P. Magnus, il est regrettable que ce crédit soit laissé entièrement à la disposition d'un Conseil de Directeurs dont aucun ne possède de connaissances scientifiques. Il ne voit aucune chance pour que le projet puisse contribuer à maintenir l'industrie en Angleterre ou à l'enlever aux fabricants allemands. Ces derniers inonderaient le pays de leurs produits, et il serait impossible, à la Compagnie anglaise, de lutter contre les prix qu'ils pourraient faire.

Sir Arthur Markham et M. Hewins se rallièrent à cette opinion et insistèrent sur l'insuffisance du crédit de 100.000 liv. st., et sur la possibilité qu'ils voyaient de vaincre les difficultés en utilisant les ressources du pays, à la condition de consulter les fabricants et les chimistes.

M. J. M. Robertson, secrétaire du Parlement au Ministère du Commerce, répondit aux orateurs : « Sir Algernon Forth, dit-il,, a exprimé l'opinion que l'option pouvait être vendue demain avec bénéfice. On a dit qu'il n'y avait aucune certitude pour que la Société restât anglaise, mais on n'a pas suggéré d'autre solution. On a objecté également qu'il n'y avait pas d'hommes de science dans le conseil des directeurs. Evidemment, l'argument a une certaine force, mais l'argument contraire a bien la sienne. De nombreuses entreprises chimiques connues ont été ruinées pour avoir eu, dans leur conseil, des savants de grande valeur. Quand de tels hommes sont à la tête, la situation des autres directeurs est souvent difficile. Il n'entre pas dans les attributions du Ministère du Commerce de décider de cette question. Avant tout, ce fut le Comité formé de personnes appelées à utiliser les couleurs que l'on consulta sur l'ensemble du projet, et ce fut ce même Comité qui choisit en pratique les directeurs. L'avis général fut de ne pas mettre les chimistes sur un pied d'égalité avec les autres directeurs ; mais le Ministère est certainement libre encore de revoir cette décision et de faire rentrer des hommes de science dans le conseil d'administration. Le Comité, consulté par le Trésor, pour donner son avis sur de nouvelles décisions, ne fit aucune recommandation, pour la raison que les statuts de la nouvelle Compagnie avaient déjà été fixés par le Gouvernement, et que cela ne rentrait pas dans ses vues. Si le Gouvernement avait adopté le parti de fabriquer lui-même, il est certain qu'il aurait été critiqué sévèrement. La création de droits sur les couleurs n'auraient offert aucune sécurité pour la production des couleurs particulièrement nécessaires. On a dit que nul ne voulait du projet, la seule réponse que l'on puisse faire, c'est qu'il a été présenté à la suite des demandes urgentes formulées, par de nombreuses personnes intéressées. Le projet prévoit le réapprovisionnement complet et dans de grandes proportions du plus grand nombre de couleurs.

L'orateur n'accepte pas que, la guerre terminée, l'Allemagne soit capable de continuer à approvisionner les teinturiers et que le commrece se fera dans les mêmes conditions qu'avant les hostilités. Il y a, en Allemagne, une école qui a longtemps reconnu que de fournir des marchandises à des prix « étonnants », c'est faire un cadeau aux acheteurs, et si cette école dominait, elle nous refuserait toutes couleurs. Prohiber l'importation des teintures de prove-

nance étrangère serait absolument impraticable, empêcher l'importation de l'Allemagne seule aurait simplement pour résultat que les fabricants allemands iraient rétablir leurs usines en Suisse et nous enverraient de là leurs produits. Il est impossible d'engager le Parlement à empêcher l'importation des teintures en temps de paix. Les objections faites au projet du Gouvernement se détruisent mutuellement et c'est le seul plan pratique qui soit présenté au pays.

III. — Manufacture anglaise de matières colorantes.

Le nombre des souscripteurs d'actions de la *British Dyes Ltd* a été de 880, pour une somme de 14.275.000 francs (571.000 liv. st.) sur laquelle 2.075.000 francs (83.000 liv. st.), ont été souscrit à titre conditionnel. Les promoteurs ne se sentirent pas en droit de procéder à une répartition dans les conditions d'une pareille souscription, et, en conséquence, une réunion de souscripteurs eut lieu à Manchester, le 24 mars, pour examiner la situation. Il y fut établi qu'en chiffres ronds, 400.000 liv. st. avaient été offertes, en faisant abstraction des souscriptions conditionnelles et de celles pour lesquelles le Conseil ne proposait pas la répartition. A la fin de la réunion, un certain nombre des personnes présentes manifestèrent leur intention d'augmenter le montant de leur souscription.

*
* *

FRANCE

I. — Brevets d'invention austro-allemands.

La Chambre des députés a voté dans sa séance du 18 mars une loi suspendant en France, pendant la durée des hostilités, l'exploitation des inventions brevetées par les Allemands ou les Austro-Hongrois, réserves faites pour les cessions de brevets, faites à des Français, avant la guerre, les redevances, dues aux ennemis étant interdites. L'Etat, après avis d'une commission, peut exploiter lui-même ou autoriser l'exploitation de tout brevet présentant un intérêt public ou utile à la défense nationale.

II. — Société industrielle de Rouen.

Comité de chimie.

Séance extraordinaire du 11 décembre 1914.

La séance est ouverte à quatre heures, sous la présidence de M. Henry Turpin, Président de la Société, ayant à se côtés MM. le Dr Behal, membre de l'Académie de Médecine, Directeur de l'Office des produits chimiques et pharmaceutiques au Ministère du Commerce ; le Dr Chapuis et M. Camille Poullenc, de Paris ; M. Emile Blondel, Président, et MM. Michel et Piequet, Vice-Présidents du Comité de Chimie ; MM. Charles Reber et Alf. Buquet, Membres du Bureau de la Société Industrielle.

Sont en outre présents : MM. Fortier, Sénateur de la Seine-Inférieure ; Georges Leverdier, Président de la Chambre de Commerce de Rouen ; Fraenckel, Président de la Chambre de Commerce d'Elbeuf, ainsi qu'une cinquantaine d'industriels et de chimistes.

M. Henry Turpin remercie vivement l'assistance d'avoir oublié pour un instant les angoisses patriotiques de l'heure présente pour répondre à l'appel du Comité de Chimie, sur l'initiative duquel a lieu la présente réunion. Il adresse des remerciements tout particuliers à M. Behal, qui veut bien apporter l'appui de ses conseils éclairés, à MM. les Présidents des Chambres de Commerce de Rouen et d'Elbeuf, qui apportent le réconfort de leur présence ; à M. le Sénateur Fortier, et à MM. Chapuis et Camille Poullenc.

« M. Emile Blondel, Président du Comité de Chimie de notre Société, vous expliquera dans un instant, dit M. Turpin, le devoir impérieux qui s'impose à nous de secouer, enfin, le joug industriel et commercial que l'Allemagne, depuis de trop nombreuses années, fait peser sur nous en ce qui concerne les matières colorantes.

« Ce n'est pas cependant que les avertissements nous aient manqué. Je citerai seulement les pages écrites, en 1908, par notre distingué collègue, M. O. Piequet, dans son magistral rapport sur l'Industrie et l'Enseignement industriel en Normandie, présenté à la quatrième session des assises de Caumont et qui prennent aujourd'hui une allure de prophétie. »

M. Turpin démontre ensuite brièvement comment l'Allemagne a su, par un effort puissant et tenace, prendre, au cours du dernier quart de siècle, une extension immense ; comment son commerce extérieur est passé de 11 milliards de mark en 1903 à 21 milliards de mark en 1913. En ce qui concerne en particulier les matières colorantes, les grandes fabriques allemandes avaient en quelque sorte monopolisé dans le monde entier la vente de ces produits, supprimant peu à peu en France et ailleurs toute concurrence.

« Nous avons donc vivement applaudi, conclut M. Turpin, à l'initiative du gouvernement qui vient de créer l'Office spécial placé sous

la direction de l'éminent savant qu'est M. le Dr Behal.

« Nous espérons que, grâce à son concours éclairé et énergique, l'industrie française ne sera pas privée des matières colorantes qui lui sont indispensables actuellement pour alimenter sa production et faire vivre un nombre considérable d'ouvriers. Nous espérons aussi qu'on saura prendre les mesures nécessaires pour constituer rapidement en France un centre de production suffisant non seulement pour nous affranchir des produits allemands, mais encore pour nous permettre de faire, nous aussi, de l'exportation. Tel est le but à atteindre. Il est digne de tous nos efforts. »

M. Emile Blondel adresse aux personnalités présentes ses remerciements personnels et ceux du Comité de Chimie. Il présente les excuses de M. P. Blondel, Directeur de la *Revue des Produits chimiques*, qui se fera, dit-il, un plaisir de publier dans son journal un compte rendu de la réunion ; de M. Lucien Bertin, qui se propose de faire sur le même sujet une communication à une revue anglaise ; de MM. Maurice Lemarchand et Alfred Lailler.

M. Blondel fait l'exposé de la situation. Il montre le monde entier presque exclusivement alimenté par l'industrie chimique allemande qui, dans la branche des matières colorantes, par exemple, fournissait à l'industrie mondiale non seulement les matières colorantes elles-mêmes, mais les matières premières dérivées de la houille destinées à leur fabrication, que toutes les nations semblaient s'être ingénuement évertuées à faire converger au delà du Rhin.

C'est cependant en France, il ne faut pas l'oublier, qu'est née, comme tant d'autres, l'industrie des matières colorantes. Wurtz, l'un des hommes qui ait le plus contribué à la diffuion des connaissances chimiques, n'a-t-il pas incrit en tête de son œuvre magistrale cette vérité incontestable : « La chimie est une science française, constituée par Lavoisier. »

M. Blondel mentionne les grandes usines françaises : les usines du Rhône, les usines Poirrier, etc., d'où sont sorties tant d'inventions. Il rappelle les brevets Poirrier et Chappat, Bardy, Lauth, Roussin, Maurice Prudhomme, Rosentiehl, Croissant et Bretonnière, Vidal, etc.

Au point de vue régional, il est bon de rappeler que tout près de Rouen, à la Poterie-Elbeuf, ont existé des usines de matières colorantes qu'a tuées le développement des usines allemandes. Si ces dernières sont venues créer en France des usines filiales, c'est à cause de la législation française en matière de brevets.

Mais il faut bien remarquer que ces filiales, pour la plupart, ne faisaient que du commerce d'importation. On y terminait, ou simplement on y diluait ce qui avait été préparé en Allemagne. Cela est si vrai que, très peu de semaines après le début de la guerre, ces établissements, même s'ils n'avaient pas été fermés à cause de leur direction allemande, n'auraient pu continuer à alimenter l'industrie.

On est tenté, dans certains milieux, de croire que l'industrie chimique est un monopole allemand. C'est une grave erreur. Les Allemands ont dû à leur façon large d'entendre les affaires de voir nombre d'inventeurs s'adresser à eux pour l'erploitation commerciale de leurs découvertes. Mais cette exploitation ne saurait soulever en France de sérieuses difficultés, et c'est pour orienter les efforts vers une œuvre éminemment patriotique, en même temps que très rémunératrice, qu'a été prise l'initiative de la présente réunion.

M. Behal partage les idées exprimées dans l'exposé fait par M. Blondel. L'industrie française ne doit plus compter sur la production allemande. Une grande usine de la région parisienne a su résister à la concurrence allemande, mais elle s'est vue, en raison des circonstances, accaparer par l'Etat. On pourrait, pense M. Behal, tout en respectant les exigences de la défense nationale, demander à l'administration de la guerre d'autoriser cette maison à réserver à l'industrie française une partie de sa fabrication.Il y aurait lieu de nommer une Commission qui réunirait des techniciens, des industriels, et qui, présentée par les parlementaires des régions intéressées, pourrait rapidement et utilement intervenir auprès des Ministres de la Guerre et du Commerce.

Sans savoir quelles seront les mesures définitivement prises vis-à-vis des maisons allemandes mises sous séquestre, on peut penser qu'opposition sera mise à la concurrence allemande en territoire français. Il faudra donc créer des organismes de remplacement exclusivement français. Il faut suivre l'exemple de l'Angleterre. où a déjà été constituée une Société au capital de 200 millions avec l'aide du Gouvernement. Il faut organiesr non seulement industriellement, mais commercialement, en envoyant à l'étranger des agents compétents. La France a l'argent nécessaire et la science de ses chimistes. L'occasion est uniqu,e il faut la saisir.

M. Henry Turpin et M. Emile Blondel re-

mercient, tour à tour, M. Behal des précisions et des encouragements donnés par lui. Il n'est pas douteux, déclarent-ils, que l'entreprise trouvera dans la région les participations financières indispensables.

Après une courte discussion, l'Assemblée décide la constitution d'une Commission régionale composée de personnalités conmpétentes et chargée spécialement d'établir le calcul des besoins industriels régionaux en fait de matières colorantes. Cette Commission devra également indiquer ce que seraient, au point de vue chômage, les conséquences de la fermeture des usines auxquelles ces matières sont indispensables. Les délégués de cette Commission, auxquels veut bien accepter de se joindre M. Fortier, Sénateur de la Seine-Inférieure, accompagneront M. Behal pour présenter au Ministre les résultats de l'étude faite, résultats qui seront groupés avec ceux provenant des autres centres industriels intéressés.

La Commission, nommée par l'Assemblée, comprendra : le Président et les Vice-Présidents du Comité de Chimie, le Président et les Membres du Bureau de la Société Industrielle, les Présidents des grands Syndicats industriels intéressés, et les représentants des grandes usines régionales.

La première réunion est fixée au mardi 15 décembre.

Après des remerciements adressés à M. Behal, M. Henry Turpin fait à nouveau appel au concours de toutes les bonnes volontés.

La séance est levée à cinq heures et demie.

Commission des matières colorantes.

Séance du mardi 15 décembre 1914.

La séance est ouverte à cinq heures, sous la présidence de M. Emile Blondel.

Sont présents : MM. Fortier, sénateur de la Seine-Inférieure ; Georges Leverdier, Président de la Chambre de Commerce de Rouen ; Fraenkel, Président de la Chamre de Commerce d'Elbeuf ; Miquel, Président de la Chambre consultative des Arts et Manufactures de Louviers ; Henry Turpin, Président de la Société Industrielle de Rouen ; Coudelou, Directeur de l'usine de Rouen de la Compagnie Européenne du gaz ; O. Piequet, Charles Reber, V. Michel, Alf. Buquet, Frey, André Dubosc, Deglatigny, Ed. Kopp, Rouen, Baltus, Gosselin, Gasly, Masure, Müller, Bitschner, Anceaume et Le Boucher.

Excusé : MM. Maurice Lemarchand, L. Bertin, P. Blondel, directeur de la « Revue des Produits chimiques ».

M. Emile Blondel expose que, parmi les matières premières nécessaires à la fabrication des matières colorantes, les benzols et l'acide phénique existeraient en France en quantités suffisantes. Quant à l'aniline, il en existe également des réserves assez considérables, puisque la maison Poirrier en possède actuellement des stocks assez importants pour faire face à peu près complètement à tous les besoins. Ce qu'il faut, c'est convaincre le Gouvernement, qui a réquisitionné ces stocks, qu'il est urgent de les mettre, au moins en partie, à la disposition de l'industrie, afin de permettre dans cette branche la reprise de la vie économique.

M. Behal, Directeur de l'Office des produits chimiques et pharmaceutiques au Ministère du Commerce, après sa récente visite au centre industriel rouennais, se propose également de se rendre à Lyon, à Roanne et dans les Vosges, et, après s'être entouré de tous les renseignements nécessaires, fera tous ses efforts pour obtenir du Ministère du Commerce que le stock d'aniline actuel soit affecté à la fabrication des matières colorantes indispensables à l'industrie. Evidemment, il n'y a pas à éprouver d'inquiétude immédiate ; il existe dans notre région des approvisionnements suffisants pour durer un certain temps, mais il faut prévoir l'époque assez prochaine où certaines couleurs d'emploi courant, telles que les noirs au soufre, viendraient à manquer.

L'industrie de l'indienne de la région normande devra indiquer les quantités de matières colorantes qui lui sont nécessaires.

Quant aux industries de la filature et du tissage, leur part de renseignements à fournir consistera dans l'indication du nombre d'ouvriers qui viendraient à chômer si elles ne pouvaient plus être alimentées en coton teint.

Sur une demande de M. Emile Blondel concernant ce point, M. Georges Leverdier, Président de la Chambre de Commerce de Rouen, indique que, grâce aux renseignements statistiques fournis par les Syndicats de la filature et du tissage, il lui sera facile d'apporter à la Commission les renseignements désirés.

M. Lucien Deglatigny demande si, pour la réponse à cette question, il faut envisager seulement le point de vue des couleurs d'aniline, ou également celui des autres matières colorantes telles que l'indigo.

M. Blondel répond que, d'après l'indication que lui a récemment donnée M. Behal, la question de l'indigo synthétique est résolue. L'usine de Creil en fabrique actuellement et est en me-

sure d'en produire suffisamment pour alimenter l'indusrtie drapière et très probablement aussi à bref délai l'industrie du coton.

M. André Dubosc dit qu'il note avec plaisir l'assertion de M. Behal touchant l'abondance de l'acide phénique, mais que ce produit, qui provenait principalement de la fabrication de cokes métallurgiques dans la région de Lens, en Belgique et en Prusse rhénane, n'est à peu près plus produit qu'en Ecosse et en Angleterre. Or, la Grande-Bretagne se réserve sa production, et la rareté de l'acide phénique est prouvée par le fait que son prix est monté à 2 fr. 50

M. Emile Blondel pense que la Commission doit s'en tenir aux indications données officiellement par M. Behal.

Touchant ensuite le point de vue financier de la question, il manifeste l'espoir de voir s'y intéresser largement toutes les personnalités qui vivent de l'industrie de la teinture et de l'impression. Il est évident que l'appui de l'Etat est, d'avance, tout acquis. Les pouvoirs publics n'ont jusqu'à présent rien décidé de ce que deviendront les établissements allemands de matières colorantes situés en France et actuellement sous séquestre ; mais il est dès maintenant bien évident que l'Etat ne permettra pas dorénavant à des Allemands de venir fabriquer sur le territoire français.

M. André Dubosc fait remarquer que ce point sera résolu par la solution donnée à la question des brevets allemands, qui déjà a été tranchée en Angleterre d'une façon très nette et très précise.

M. Piequet pense que la question est très simple à résoudre. Pour que les brevets étrangers soient valables, la loi française exige que les objets ou produits soient fabriqués en France. Or, ainsi que l'a fait à juste titre observer M. Blondel, les usines allemandes établies en France fabriquaient peu en France, employant surtout les matières premières et même fabriquées de l'Industrie allemande et se contentaient de mettre en boîte ce qu'elles recevaient en fûts ou de diluer les produits importés. Il est donc facile de frapper, légalement, de déchéance tous les brevets en question et de les faire retomber dans le domaine public.

M. André Dubosc observe que c'est précisément le raisonnement anglais sur la question.

M. Henry Turpin remarque que la question de fait qui vient d'être exposée par M. Piequet est extrêmement intéressante, cette supercherie industrielle et légale doit être clairement dévoilée, et si la Commission donne sur ce point des renseignements substantiels au Gouvernement, elle pourra l'aider utilement à prendre une résolution. L'Etat aura, bien entendu, à envisager les moyens de sauvegarder les intérêts privés des propriétaires d'usines allemandes en France ; mais, cette réserve faite, il lui sera très simple de mettre en vente les établissements, et il faut espérer que des consortiums français se présenteraient immédiatement pour les acquérir. Quels sont, au point de vue financier, les résultats donnés par ces industries ?

M. Blondel répond que les grandes fabriques allemandes donnent un rapport de 25 à 30 % et que, d'après expérience, on peut compter sur un produit minimum de 10 %.

Il croit pouvoir affirmer que les industriels et capitalistes de la région normande sont prêts à s'intéresser pécuniairement, dans une large mesure, à la création d'entreprises nouvelles ou au développement de celles qui existent déjà.

M. Fraenkel, Président de la Chambre de Commerce d'Elbeuf, donne l'assurance que la participation de la région elbeuvienne sera très large.

M. Leverdier, Président de la Chambre de Commerce de Rouen, pense qu'à côté de la question des brevets, qui est en effet primordiale, il y a également celle des droits de douane qu'il y aura lieu d'élever pour protéger absolument l'industrie française contre toute concurrence allemande. Il y aura lieu, pour la Commission, d'attirer sérieusement sur ce point l'attention du Gouvernement.

M. Michel propose de faire établir dès maintenant la liste des couleurs essentiellement nécessaires à l'impression.

La Commission décide de tenir le vendredi 18 courant sa prochaine séance, au cours de laquelle seront examinés les éléments suivants :

— Liste des matières colorantes indispensables fournie par l'industrie de l'indienne et de la teinture.

— Statistiques fournies par la Chambre de Commerce et les Syndicats de l'industrie textile relatives au chômage éventuel qu'entraînerait le manque de matières colorantes.

La séance est levée à six heures un quart.

Séance du 18 décembre 1914.

La séance est ouverte à cinq heures, sous la présidence de M. Emile Blondel.

Sont présents : MM. Maurice Lemarchand, Président du Syndicat normand du tissage du coton, représentant également le Président de la Chambre de Commerce de Rouen ; Fraenckel, représentant le Président de la Chambre de Commerce d'Elbeuf ; Henry Turpin, Président de la Société Industrielle ; Piequet, Charles

Reber, V. Michel, André Dubosc, Frey, Hermann Müller.

Lecture est donnée du procès-verbal de la précédente séance, qui est adopté sans observations.

M. Henry Turpin donne lecture d'une lettre, en date du 14 décembre 1914, adressée au Président de la Société Industrielle et par laquelle M. Victor Steiner, fabricant de couleurs d'aniline à Vernon (Eure), relevant dans le compte rendu publié dans un journal local de la séance du 11 décembre, la phrase suivante prêtée à M. Behal : « Il n'y a qu'une seule usine vraimen tfrançaise qui ait résisté à la concurrence allemande, c'est la maison Poirrier, de Paris », se déclare surpris qu'une voix autorisée n'ait pas cru devoir rectifier l'omission de M. Behal et mentionner l'usine de Vernon.

M. Turpin donne également lecture d'une lettre de M. Emile Blondel, datée du 16 décembre, et d'une lettre de lui-même, en date du 18 décembre, toutes deux adressées à M. Steiner et donnant à ce dernier des explicatoins de nature à lui donner satisfaction et la promesse de faire figurer sa réclamation au procès-verbal de la prochaine séance.

M. Fraenckel apporte une coupure du journal, *Le Temps*, mentionnant la fondation en Angleterre d'une Société destinée à substituer la fabrication nationale à la fabrication allemande, et soulignant l'importance du fait que le gouvernement anglais, pour encourager cette Société, a décidé non seulement de prendre une participation dans le capital-actions de ladite Société, mais de garantir pendant un certain nombre d'années le service de ses obligations.

M. Henri Turpin, à ce sujet, insiste sur l'urgence qu'il y a pour l'industrie française à se hâter si elle veut se réserver sur les marchés du monde la place à laquelle elle a droit, en même temps que la possession même du marché français.

M. Blondel partage pleinement l'avis de M. Turpin, et c'est pour répondre à la nécessité d'aller très vite que la Commission a tenu, en une semaine, trois réunions. En ce qui concerne l'activité de la concurrence anglaise, il y a évidemment lieu de la prévoir. Il faut toutefois établir la distinction suivante : si la fabrication en France des matières colorantes semble permettre la certitude de résultats financiers avantageux, il semble douteux, au contraire, que la distillation du goudron soit profitable. Il faudra, en tous cas, provisoirement, pour obtenir certaines matières premières, s'adresser aux producteurs britanniques, puisque la principale source française, celle de la région du Nord (la seconde étant Montargis et la région du cenire), se trouve momentanément tarie. L'industrie métallurgique anglaise, au contraire, fonctionne actuellement avec intensité et est à même de céder une partie de sa production de sous-produits de la distillation opérée par les hauts-fourneaux.

M. Piequet donne des précisions sur la particiuation du Gouvernement britannique à l'entreprise à laquelle il a été précédemment fait allusion.

M. Emile Blondel fait remarquer que, dans l'espèce, l'intérêt de l'Etat est trop intimement lié à l'intérêt industriel, pour que l'aide nationale ne soit pas accordée. M. Blondel a d'ailleurs reçu personnellement l'assurance que l'Etat est disposé à apporter un concours large et efficace. Il rappelle que le but principal de la présente réunion est de fixer des éléments précis. Il apporte, quant à lui, au nom du Syndicat de la teinture, le chiffre des quantités de matières colorantes mensuellement nécessaires à l'industrie locale.

M. Fraenckel indique que les besoins du centre elbeuvien en indigo sont d'environ 25.000 kilos par mois.

M. Maurice Lemarchand donne les indications suivantes : sur les 20.000 métiers marchant actuellement dans la région normande, on peut estimer qu'environ 12.000 travaillent en couleur, ce qui représente 8.000 ouvriers ; les 49.000 broches de filature nécessaire à l'alimentation de ces 12.000 métiers représentent 4.800 ouvriers. Si l'on ajoute à ces chiffres ceux relatifs aux industries de l'apprêt, de la teinture et de l'impression, on arrive au total, pour l'industrie cotonnière régionale, de 21.000 ouvriers qui tomberaient en chômage si les matières colorantes venaient à faire défaut. Quant au chômage pour le centre de l'industrie lainière d'Elbeuf et de Louviers, il frapperait en outre au moins 12.000 ouvriers. Soit en tout 34.000. Si l'on se basait sur le chiffre des salaires, le résultat serait encore plus impressionnant.

M. Henry Turpin fait remarquer que l'industrie cotonnière, la grande industrie locale, est à peu près la seule source de richesse actuellement productrice, et que son arrêt porterait un coup mortel à toute la vie économique régionale.

M. Frey donne connaissance de la liste des matières colorantes nécessaires à l'industrie de l'impression. Il démontre qu'il y aura nécessité de monter les fabrications suivantes : alizarine et autres dérivés de l'anthracène, couleurs diazotables et indigoïdes. Cela sera d'autant plus facile que la grande usine de la région pari-

sienne, grâce à l'agrandissement de laquelle la Commission espère trouver la solution de la question, a déjà fabriqué certains de ces produits et n'avait renoncé à leur fabrication que par suite d'une concurrence allemande insoutenable.

M. Henry Turpin déclare qu'il est loin de voir un inconvénient à ce qu'il soit fait appel à l'établissement en questoin. Il est heureux de constater que, dans l'industrie dont il s'agit, il existe au moins une grande maison française dont l'organisation permette de conjurer la crise qui se présente. Il aimerait cependant, quant à lui, si, d'après l'avis des spécialistes, la chose est possible, voir créer dans notre grand centre de production et de consommation des usines de matières colorantes. N'en existe-t-il pas déjà en Normandie qui soient des usines françaises ?

M. Emile Blondel répond qu'il existe en effet, à Vernon, l'usine Steiner, usine française que l'industrie locale serait heureuse de voir se développer.

M. Fraenckel ne pense pas qu'il soit possible, dans les circonstances présentes, de créer des établissements nouveaux. Pour construire de toutes pièces une usine de ce genre, il faut environ quatre années. Ce serait vouer l'entreprise à une non réussite certaine, par suite de la concurrence étrangère. M. Behal a donné l'assurance qu'il existait d'ores et déjà en France tous les éléments nécessaires à une prompte mise en marche de la fabrication. Que des industriels et des capitalistes apportent les fonds nécessaires et, avec le concours qu'est disposé à fournir l'Etat, le résultat désiré sera vite obtenu.

En possession des indications qui lui ont été fournies au cours de la séance, la Commission prie son Président, M. Blondel, de les remettre à M. Behal. Elle décide qu'une délégation de plusieurs de ses Membres se joindra au Directeur de l'Office des produits chimiques pour exposer de façon pressante au Ministre les besoins de l'industrie locale. Cette délégation comprendra notamment MM. Emile Blondel, Président de la Commission ; Maurice Lemarchand, Président du Syndicat du Tissage ; Georges Leverdier, Président de la Chambre de Commerce ; Henry Turpin, Président de la Société Industrielle de Rouen.

M. Emile Blondel manifeste le désir de voir le Président de l'Union des Syndicats patronaux des Industries textiles de France, M. Carmichaël, appuyer de son autorité la démarche de la délégation.

Sur la demande de M. Blondel, M. Maurice Lemarchand veut bien se charger de demander le concours de M. Carmichaël.

Rien n'étant plus à l'ordre du jour, la séance est levée à six heures et demie.

Séance du 30 décembre 1914.

La séance est ouverte à quatre heures et demie, sous la présidence de M. Emile Blondel, Président.

Sont présents : MM. Henry Turpin, O. Piequet et Frey.

Excusé : M. Michel.

M. Emile Blondel s'excuse de n'avoir pu convoquer que tardivement les Membres du Comité. S'il a néanmoins tenu à le faire avant la fin de l'année, c'est à cause de la réception de deux lettres dont il désirait donner connaissance à ses Collègues. La première est de M .Léon Lefèvre, directeur de Revues techniques, et est accompagnée d'une circulaire par laquelle M. Lefèvre, faisant allusion à la suppression des matières colorantes venant d'Allemagne et attirant l'attention sur l'exemple donné par l'Angleterre, engage les industriels intéressés à la question à se grouper pour créer des organismes destinés à remplacer les organismes allemands, et les engage à donner leur adhésion à une grande réunion où la question serait discutée à fond.

M. Blondel fait observer que le but poursuivi par M. Lefèvre étant le même que celui poursuivi par la Commission des matières colorantes instituée par la Société industrielle de Rouen, il n'y a pas lieu pour celle-ci de modifier sa ligne de tondtite ni la direction dans laquelle s'exercent ses efforts.

M. Blondel donne ensuite, à titre purement confidentiel et documentaire, communication d'une lettre reçue par lui de M. Haller, Président de la Commission des poudres et substances explosives.

Par une lettre de date récente, M. Behal, Directeur de l'Office des produits chimiques et pharmaceutiques au Ministère du Commerce, dectande à M .Blondel de bien vouloir faire désigner par la Commission des Matières colorantes quatre ou cinq personnalités qui puissent être présentées au Ministre pour être éventuellement appelées à faire partie d'une Commission nommée ultérieurement.

Sont désignés :

M. Emile Blondel, Industriel, Président du Comité de Chimie de la Société Industrielle de Rouen, juge au Tribunal de Commerce de Rouen :

M. René Fraenckel, Industriel à Elbeuf ;

M. O. Piequet, Chimiste industriel, Conseiller du commerce extérieur ;

M. Ch. Reber, Chimsite industriel, Vice-Président de la Société Industrielle de Rouen.

La séance est levée à six heures.

Séance du 5 mars 1915.

La séance est ouverte à quatre heures et demie, sous la présidence de M. Emile Blondel, Président.

Sont présents : MM. René Fraenckel, Chouillou, Henry Turpin, Charles Reber, O. Piequet, Michel Kettner, André Dubosc, Coudelou, Hermann Müller.

M. E. Blondel donne à ses Collègues connaissance des divers documents suivants :

1° Copie d'une lettre, en date du 17 février 1915, signée du Directeur de l'Office des Produits chimiques et pharmaceutiques du Ministère du Commerce, adressée à M. le Président de la Chambre de Commerce de Rouen, manifestant l'espoir de pouvoir obtenir de pays neutres un certain nombre de matières colorantes, demandant quelles sont les matières colorantes dont le besoin actuel est le plus pressant et quelles quantités sont jugées nécessaires pour assurer les besoins de l'industrie ; demandant enfin un rapport sur les mesures que la Commission de la Chambre de Commerce pense devoir être prises, le plus rapidement possible, pour parer à la disette de matières colorantes et, d'autre part, sur la manière dont elle envisage la question de la production future des colorants dans notre pays. Ce rapport serait destiné à servir de base à la discussion, lors de la réunion à Paris des délégués des diverses régions ;

2° Lettre du Président de la Chambre de Commerce de Rouen au Président du Comité de Chimie de la Société Industrielle, transmettant copie de la lettre ci-dessus, et demandant un rapport succinct sur la question ;

3° Lettre adressée par le Président du Comité de Chimie, en réponse à la précédente, accompagnée de diverses notes indiquant (Note A) les produits de première nécessité faisant actuellement défaut ; (Note B) les principales matières, produits chimiques et matières colorantes généralement nécessaires aux industries de la teinture et de l'impression sur étoffes et sur fils, et faisant ressortir (Note C) les inconvénients d'une mise à contribution trop large des états neutres, en particulier de la Suisse ; (Note D) la possibilité de reprendre en France l'exercice profitable d'une industrie qui y est née.

M. Fraenckel fait ressortir le fait que les industriels allemands ont toujours trouvé près de leur gouvernement des encouragements très efficaces.

M. Kettner ajoute que les affaires industrielles en Allemagne ont toujours trouvé facilement des capitaux.

M. Emile Blondel indique que plusieurs membres de la Commission se sont émus de voir que le efforts de cette dernière n'avaient pu réussir, depuis décembre, à mettre sur pied une organisation permettant de procéder au remplacement de la fabrication allemande par la fabrication française pour les matières colorantes.

Il tient à faire observer qu'au début de l'étude de cette question, il avait pensé qu'il y avait lieu de créer dans notre région une usine de distillation de goudron. Telle devait être la conclusion de son exposé au cours de la séance du 11 décembre — conclusion qu'il fut amené à réserver devant l'affirmation du Directeur de l'Office des Produits chimiques qu'on ne manquait pas de matières premières.

Il rappelle qu'aussitôt après cette première réunion plusieurs autres furent tenues en un très court espace de temps, au cours desquelles furent réunis les renseignements demandés par le Ministre, à la disposition duquel la Commission s'est mise depuis longtemps.

Récemment, à l'instigation de M. Henry Turpin, Président de la Société, l'idée première a été reprise. Des propositions de M. Coudelou, Directeur de l'usine à gaz de l'île Lacroix, ont été suivies, pour la distillation de goudron provenant des usines à gaz de la région. Ces usines pourraient fournir annuellement environ 9.000 tonnes, qui sont, il faut le remarquer, employées en temps normal, à la fabrication des brais. Cette quantité est minime, si l'on considère que les fours à coke de Lens, par exemple, produisent annuellement 40.000 tonnes. Toutefois, étant donné la pénurie actuelle de matières premières, le peu de dépenses relativement nécessaires à l'installation, le prix actuel très élevé du produit fabriqué, il est permis de considérer que l'installation serait amortie presque entièrement en une année, ce qui permet d'escompter des bénéfices raisonnables pour l'avenir.

M. Blondel donne la parole à M. Coudelou pour exposer la suite de la question.

M. Coudelou indique que des produits provenant de l'usine qu'il dirige ont été remis pour analyse à deux chimistes experts. Les résultats de l'une des analyses ont été fournis. Il faut attendre ceux de la seconde. Il résulte toutefois de la première opération que le pourcentage de benzols contenus dans les goudrons analysés est minime et la quantité de benzols bruts qui pourraient être obtenus par traitement des goudrons régionaux ne dépasse pas 15.000 kilos. Or, ces benzols bruts doivent être repris, traités

à nouveau et l'opération ne peut pratiquement se faire que sur une quantité de 1.000 kilos traités à la fois. Il y aurait donc à pratiquer quinze distillations par an, ce qui est peu. Il est en effet prouvé par l'expérience que pour marcher avantageusement, une distillerie de goudron doit traiter annuellement un minimum de 25.000 tonnes. Au point de vue de l'installation, il est nécessaire qu'elle comprenne un appareil de Savalle à distillation fractionnée, dont le prix d'achat est de 20 à 25.000 francs, non compris les frais d'installation.

Sur une question de M. Henry Turpin, M. Coudelou indqiue que les résultats de l'analyse ne s'écartent pas des données générales.

Il y a lieu, à un autre point de vue, de remarquer que les goudrons sont réquisitionnés. Une dizaine de grandes distilleries travaillent pour le compte de l'Etat. Il ne semble donc pas, d'après cet ensemble de faits qu'il soit possible de mettre en application l'idée de la création d'une distillerie de goudron dans notre région.

M. Henry Turpin verrait avec regret abandonner l'idée de mettre, à propos du remplacement de l'industrie allemande, par l'industrie française dans la question de matières colorantes, quelque chose sur pied, soit en Normandie, soit tout au moins sur l'initiative d'industriels normands. Il demande aux techniciens quels autres projets il serait possible d'étudier en dehors de la création d'une distillerie de goudron.

M. Michel répond qu'il y a en effet d'autres branches dans lesquelles il est possible de faire quelque chose dans notre région. Pour l'alizarine les résultats pratiqués seraient peut-être douteux, mais l'indigo et les indigoïdes, ou les noirs au soufre devraient pouvoir être fabriqués avec des résultats avantageux.

M. Fraenckel, à propos des indigos, indique que les besoins des centres d'Elbeuf et de Louviers sont d'environ 300.000 kilos par an. Pour répondre à une demande de M. Blondel, M. Fraenckel se propose d'établir, pour ce qui concerne le centre lainier d'Elbeuf, une liste de produits qui sont d'une nécessité immédiate et absolue et une liste de ceux qui sont généralement utilisés.

M. Henry Turpin, résumant les vues échangées entre divers membres présents, fait remarquer que, l'idée de la création d'une distillerie de goudron étant mise de côté, et le principe étant admis de la création, par un groupe d'industriels normands, d'une industrie dans une autre branche de matières colorantes, trois hypothèses sont à envisager : soit, création dans notre région d'un établissement nouveau, soit participation d'intérêts dans une grande entreprise de la région parisienne, soit enfin, participation de l'entreprise parisienne en question à une combinaison locale.

M. Blondel répond que ce point de vue a été envisagé par lui, que la société de Saint-Denis a été pressentie par lui personnellement, mais que ses administrateurs déclarent, tout en ayant l'intention de s'agrandir, ne pas manquer de capitaux, et être décidés à ne pas créer de succursales de fabrication dans notre région.

M. Michel fait observer qu'en ce cas on pourrait faire des propositions analogues à l'administration d'une grande usine locale de fabrication de produits chimiques.

M. Fraenckel partage l'opinion de M. Michel. La Société de Saint-Denis ne fabrique pas toutes les branches de matières colorantes. Elle ne s'occupe pas d'indigo, par exemple. C'est là un produit qui est très employé et qui le sera de plus en plus, à cause de ses qualités intrinsèques. L'usine allemande de Creil en fabriquait annuellement 1.200.000 de kilos. Elbeuf en demande 20.000 kilos par mois, et éprouve actuellement une grande difficulté à s'en procurer. Il semble donc qu'on puisse monter avec avantage une grande fabrique de ce produit. Une des grandes usines locales pourrait être pressentie sur le point de savoir si elle serait disposée à entreprendre cette fabrication, une fois, bien entendu, le traité de Francfort aboli et la question des brevets allemands solutionnée.

Après un échange de vues auquel prennent part MM. Blondel, Henry Turpin, Piequet, Michel et Fraenckel, il est entendu que M. Blondel fera, près de l'administration d'une grande usine locale, des demandes préliminaires dans le sens convenu.

La séance est levée à six heures et demie.

*
* *

RUSSIE

Nous avons annoncé la formation, en Russie, d'un syndicat pour la fabrication des matières colorantes. Ce syndicat comprend les grandes maisons moscovites d'impression et de teinture et parmi elles : la manufacture N. N. Konchine, la manufacture Danilow, la manufacture de Twer, la Société Hubner et Cie, la manufacture Emile Zundel, etc.

LA TEINTURE DES PIECES DE COTON EN « CUANO » AU TONKIN ET EN INDO-CHINE

Par M. ÉDOUARD STEINER.

Les Annamites sont de mauvais clients pour le fabricant d'indiennes, jamais ils ne portent d'imprimés. Habillés de calicot, ils sont en blanc, en noir, en bleu et enfin en un marron chocolat, appelé cuano.

Dans les villes, c'est le blanc et le noir qui dominent, dans la montagne, le Laos et le You-Nam, le bleu et enfin, dans toute la campagne, le cuano.

Echantillon n° 174. *Coton teint en « cuano ».*

Dans le delta du Tonkin, la population agricole est particulièrement dense, dans les rares routes qui existent à travers les rizières, la circulation est très active, les animaux de trait, très rares, marchandises, ustensiles, eau, tout se porte à dos d'homme et surtout de femmes ! Et tous ces campagnards sont habillés de calicot cuano (hommes, femmes et enfants).

Le cuano, qui sert pour la teinture, est une partie de la racine d'un arbre appelé cuano qui pousse surtout dans le haut Laos. Sa racine, par place, se boursoufle en forme de navet et c'est ce tubercule dont on fait commerce pour la teinture. Le teinturier doit encore les choisir, car il faut qu'il soit juste à point.

Comme il y a 17 millions d'habitants en Indo-Chine, la teinture est très importante. Tout Annamite sait teindre en cuano et quand on traverse un village, on voit toujours étendues au soleil des pièces teintes en cuano, qui s'oxydent ou sèchent, étalées sur l'herbe. Mais il y a néanmoins des teinturiers de profession qui demandent 60 cents, c'est-à-dire 1 fr. 50 pour teindre en cuano ordinaire, les 20 yards, c'est-à-dire 18 mètres.

J'ai suivi un de ces teinturiers dans toutes ses opérations et voici comment il procède :

Il râpe sa racine et la bouillie orange obtenue est dissoute tant bien que mal dans l'eau. La pièce de calicot est imbibée de ce liquide à la main, tordue pour enlever l'excédent et étendue immédiatement sur l'herbe au soleil. Le soleil oxyde cette mixture assez rapidement, si bien que le côté au soleil est toujours plus foncé, que celui tourné contre terre. Si la nuance doit être plus foncée, l'opération est recommencée, mais c'est toujours le même côté qui est tourné au soleil, si bien que la différence de ton, des deux côtés du tissu s'accentue ; l'Annamite tient à ces deux tonalités.

Le cuano ordinaire est livré et porté, ainsi, sans autre lavage, mais très souvent, on étale sur la pièce, tocjours à la main et sur un côté seulement, une pâte faite de terr,e d'argile ferrugineuse et le tissu devient alors, par l'action de cette terre, d'une nuance tout à fait foncée, presque noire, d'une grande solidité, que l'on peut vérifier sur les échantillons ci-joints. Certaines marques de colorants au soufre, peuvent après cuivrage rivaliser, avec ladite teinte de cuano, comme solidité, quant au prix, il faut la grosse production, car le teinturier indigène trouve des ouvriers à 0,30 *centimes* par jour ! il n'y a pas de pays où la main-d'œuvre soit ausi bon marché.

EDOUARD STENIER,

Société Cotonnière Nam-Duih (Tonkin).

Actuellement lieutenant à la 3e Armée. (génal Sarrail)

ECHOS ET NOUVELLES

LE COMMERCE DES MATIÈRES COLORANTES ENTRE L'ESPAGNE ET L'ITALIE.

Le *Journal officiel espagnol* du 15 avril, annonce que, sous la demande du ministre des Affaires étrangères, la France a autorisé, sous certaines garanties, le libre commerce des matières colorantes entre l'Italie et l'Espagne. Ces matières colorantes ne sont évidemment que d'origine allemande ; ce fait est une des nombreuses bizarreries de la guerre actuelle. Il est inutile d'insister sur ce qu'il présente d'anormal ; vis-à-vis de la défense faite aux Français de commercer directement avec les belligérants.

AVIS. — *La table des matières de l'année* 1914, *paraîtra dans l'un des prochains numéros.*

Ce numéro a été publié en avril 1915.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE.

Paris. — Typ. A. DAVY, 52, rue Madame. — *Téléph.* : Saxe 04.10

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1914 (t. XVIII)

DE LA *REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES*

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A. par numéros ; B. par noms d'auteurs.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Abonnés (A nos), à nos lecteurs, par M. Léon Lefèvre, p. 257.

Acéanthrène-quinone en anthracène (Transformation d'—. Dérivés de l'—), par M. M. Kardos, p. 13.

Acetylène. (Voir *Gnopylène.*)

Acétate de cellulose. Enduits à base d'—, par l'Act. Ges. f. Anilin Fabrik, p. 58. (Fabrication de l'—), par la Safety celluloid by, p. 73. Procédé pour l'obtention d'enduits à base d'—, sur étoffe ou sur toute autre matière, par l'Act. Ges. f. Anilin Fabrik (B. F. 461.058), p. 91.

Acétique. Procédé pour produire de l'acide — à l'aide d'acétylène, par M. F. Bayer (B. F. 467.515), p. 288.

Acétylène. Procédé de fabrication de produits d'addition hydrohalogénés de l'—, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 462.111), p. 128. (Voir aussi *Acétique.*)

Acides gras. Procédé de traitement de corps gras et d'huiles pour la fabrication d'— et de la glycérine, par M. E. Twitchell (B. F. 456.956), p. 31. Procédé de fabrication d'anhydrides des — non saturés à poids moléculaire élevé et de leurs produits d addition halogène et transformation de ces corps en amides et uréides, par la Soc. Ind. Chim. (B. F. 465.571), p. 31. 61. Procédé de fabrication d'esters des **ox—**, par la Chemische werk H. Byk (B. F. 458.645), p. 61. Procédé d'obtention des éthers benzyliques d'— inférieurs ainsi que de l'alcool benzylique en partant du chlorure de benzyle, par M. F. W. Klever (B. F. 462.439), p. 128. Procédé pour transformer des — non saturés et leurs esters en combinaisons saturées, de Nordiske Fabriker De-No-Fa (B. F. 462.905), p. 186. Procédé de préparation d'— renfermant de l'arsenic et du phosphore, par M. F. Bayer (B. F. 449.014/18.468), p. 222. Procédé de décoloration d'—, par M. G. Petroff et G. V. Tischenko (B. F. 467.188), p. 288.

Acridine. Procédé pour la production de 3-6 diamido— et de ses dérivés alcoylés, par M. L. Cassella (B. F. 433.079/17.966), p. 62.

Adsorption dans les solutions (L' —), par M. G. von Georgievicz, p. 175.

Albuminoïdes. Action des matières colorantes organiques artificielles sur l'hydrolyse diastasique des —, par MM. Horacio Damianovich et Luis Guglialmelli, p. 161.

Alcool benzylique. Procédé d'obtention d'—, par M. F. W. Kleoe (B. F. 462.438), p. 128.

Aldéhyde formique. Procédé pour la fabrication de l'—, par la Holzwerkohlungs-Industrie A. G. (B. F. 467.076), p. 288.

Aldol. Procédé de préparation et d'obtention de l'— en partant de l'aldéhyde acétique, par la Consortium fur Elektrochemische Industrie (B. F. 461.734), p. 127.

Algues marines. Nouveau procédé d'extraction industrielle de l'**iode** des —, par M. L. Laurent (B. F. 467.768), p. 287.

Alizarine. Rouge d'— (Teinture en —), par M. R. Haller, p. 82. (Procédé de teinture en — et colorants analogues), par M. Scheinerd, p. 116.

Amines. Affinités des — pour les fibres, par M. Jos. Pokorny, p. 165. Diazotation des — (Vitesse de —), par M. E. Tassilly, p. 174.

Aminocétone. Procédé pour la préparation d'**amino** et de di— de la série aliphatique, par M. F. Bayer (B. F. 450.543/18.495), p. 222.

Anhydrides carboniques. Procédé de production d'— organiques monobasiques. Naamlooze ven no ot Schaap. Fab. v. Chem. Prod. (B. F. 461.540), p. 61. Procédé de production d'— (l'acétylène), par la Consortium Fab. Elektro Chemische Ind. (B. F. 460.553), p. 61.

Anilidoquinones (Oxydation des —, en dérivés de la benzine), par M. K. Brass, p. 49.

Anilinoquinone (L'— et ses dérivés aziniques), par M. F. Kehrmann et M. Cordone, p. 49.

Anthocyanes (Recherches sur les — ; la matière colorante du bleuet), par MM. R. Willstaetter et A. E. Everest, p. 114.

Anthra-acridones. Procédé pour la production d'— halogénés, par la Badische (B. F. 459.105), p. 31.

Anthracène. Procédé pour la production de colorants de cuve de la série **—nique**, par M. L. Cassella (B. F. 459.256), p. 62. Production de colorants **—niques** teignant sur cuve par la Badische (B. F. 370.070/18.659), p. 223.

Anthraquinone. Procédé de préparation d'un acide amino—sulfo, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 460.048), p. 30. Nouveaux dérivés de méthyl-—niques chlorés par l'Act. Gesel. f. Anilin Fabrik., (B. F. 460.432), p. 30. Procédé de production de produits de condensation de l'—, par les F. Bayer, (B. F. 459.043), p. 31. Aldéhydes et acides carboxyliques de la série **—quinonique**, par l'Act. Gesel. f. Anilin Fabrik (B. F. 456.768), p. 31. Nouveaux composés chromiques d'acides **oxy**—sulfoniques et leurs applications en impression et pour la production de laques, par la Badische (B. F. 451.503/17.515), p. 31. Nouveaux colorants dérivant de la série **—nonique** teignant la laine et procédé pour leur fabrication, par l'Act. Ges. (B. F. 440.363/18.275), p. 187. Procédé de production de colorants de la série de l'— teignant sur cuve et contenant du soufre, par les F. Bayer (B. F. 463.698), p. 187. Procédé de production de colorants de la série de l'— par les F. Bayer (B. F. 465.069), p. 187. Procédé de fabrication de matières colorantes pour cuve, par les F. v. Meister (B. F. 447.592/18.194), p. 188. Sur l'état actuel de la chimie de l'—, par MM. E. Robert, E. Schmidt, p. 225.

Apprêt (Influence de l'—, sur la solidité à la lumière des teintures sur coton), par MM. E. Schmidt et B. Gabler, p. 219. — (Voir aussi *Cellulose*, *Dextrine.*)

Argiles. Matières colorantes (Absorption des —, par les constituants colloïdaux des —), par M. P. Rohland, p. 12.

Association. Rapport officiel de la commission de l'— allemande des chimistes coloristes et de l'industrie textile, par MM. Clairmont, Goehring, Homberg, Immerheiser, Kertess, Kitschelt, Konig, Krais, Lehne, Schroers, Schwalbe, p. 102. — générale des chimistes de l'industrie textile, p. 160.

Auxochromes. Colorants à poids moléculaire élevé (Intensification de la couleur par les groupes des —), par MM. F. Straus et A. Zeime, p. 12.

Azafrine, par MM. C. Liebermann et W. Schiller, p. 14.

Azines (Sels colorés des matières du groupe des —), par MM. F. Kehrmann, E. Havas et E. Grandmougin, p. 48.

Azoïques. Azomethines et matières colorantes — par M. C. G. Vernet, p. 14. Procédé de fabrication de colorants jaunes, par les F. v. Meister (B. F. 459.468), p. 31. Procédé de production de matières colorantes dis —, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 444.608), p. 31. Procédé de fabrication de colorants produisant des nuances violettes à bleues sur la fibre, par les F. v. Bayer (B. F. 458.641), p. 61. Procédé de production de nouveaux colorants mono— insolubles dans l'eau, par les F. v. Bayer (B. F. 458.641), p. 61. Nouveaux colorants mono — pour laine, solides au lavage et leur procédé de production, par l'Act. Ges. (B. F. 430.146/1er ad. 17.905), p. 62. Procédé de préparation

de matieres colorantes dis— jaunes pour coton, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 461.039), p. 62. Procédé de fabrication de matières colorantes o-**oxy**—, par les F. v. Meister (B. F. 361.649/18.008), p. 90. Procédé de production de nouveaux colorants —, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 466.922), p. 222. Procédé de production de nouveaux colorants —, par les F. v. Bayer (B. F. 463.844), p. 128. Procédé de production de nonveaux procédés mono—, par les F. v. Bayer (B. F. 457.840/18.248), p. 128. Procédé de production de nouveaux colorants mono— insolubles dans l'eau, par les F. v. Bayer (B. F. 458.641), p. 128. Procédé pour la préparation de matières colorantes —, par M. J. R. Geigy (B. F. 450.866/18.421), p. 186. Procédé pour la production de nouveaux colorants — jaunes, par les F. v. Bayer (B. F. 465.930), p. 187. Procédé de production de nonveaux colorants — diazotables, par les F. v. Bayer (B. F. 465.347), p. 187. Procédé pour la production de nouveaux colorants poly— substantifs, par M. Sandoz (B. F. 464.576), p. 187. — (Voir aussi *Echeveaux*, *Laques*, *Phénylisoxazolone*.)

Azurage. Procédé de préparation d'un bleu d'— inattaquable aux acides et peu attaquable aux alcalis, par MM. A. Caubel et P. Gormon (B. F. 457.884), p. 90.

Avis. p. 272.

Bas. Perfectionnements aux sécheurs de — et articles de bonneterie analogues, par The Philadelphia Textile My Cy (B. F. 453.714), p. 29, 91.

Benzanthronique. Nouveaux colorants de la série — teignant sur cuve, par la Badische (B. F. 462.576), p. 90. — (add. 18.243), p. 187. Nouveaux dérivés de la di— et colorants pour cuve qui en dérivent, par la Badische (B. F. 1re ad. 18.674), p. 223.

Benzidine. Colorants sur filés de coton, par la Soc. des Produits Fred. Bayer et Cie, p. 64.

Benzylique. — (Voir *Alcool*.)

Bétaïne. Procédé de fabrication de sels de la —, par l'Act. Ges. (B. F. 460.478), p. 61.

Bibliographie. *Studio microscopico e chimico per riconoscimento delle fibre vegetali, lane, peli, pellicire, sete, etc.*, par M. Alexandro Solaro, p. 64. *De l'apprêt des tissus de la laine peignée*, par M. Henri Lagache, p. 192. *Maschinen Zum. Bedrucken. von Textilstoffen*, par Von H. Silbermann, p. 223.

Blanchiment (L'étude analytique des effets du —), par M. F. Thies, p. 174. Procédé de traitement des lessives de — en vue d'en permettre la réutilisation, par MM. W. Mathesius et M. Freiberger, B. F. 466.121, p. 188. (La dynamique du —), par S. H. Higgins, p. 53, 177. — (Voir aussi *Cellulose*, *Matières colorantes naturelles*, *Stéarine*).

Bleu indophène (L'obtention des bleus et des rouges au moyen du —), par M. K. Scheunert, p. 16.

Bois. La teinture du — vivant, p. 183. — (Voir aussi *Cellulose*.)

Bonneterie. — (Voir *Bas*.)

Brun de dianisidine (Brun d'ortamine D), par M. Henri Schmid, p. 166.

Brun paramine nuancé avec colorants ortho-oxynitrose ou orthoquinonoxime, par MM. Heilmann et Cie, A. Lipp et Martin Battegay, p. 22. — Rapport de M. H. Schmid, p. 18 et 22.

Butadiène. Production de 3-y-diamèthyl—, par la Badische (B. F. 417.275/17.496), p. 30. Perfectionnements dans la fabrication de — et de ses homologues, par MM. W. H. Perkin et F. E. Matthews (B. F. 461.829), p. 127.

Calandrage. Dispositif pour guider le tissu pendant son introduction dans les machines à tendre, **calandrer** ou autres analogues, par M. G. Durrant (B. F. 461.697), p. 86, 91.

Campêche (Noir au). Procédé de fabrication d'un —, produit par oxydation directe sur la fibre; applicable à la soie, à la laine, au coton et aux tissus mélangés, par M. A. Romann, p. 117. Article deuil imprimé en — rongé, par M. P. Dosne, p. 304.

Caoutchouc (Teinture du). (La — au moyen des colorants organiques), par M. R. Dittmar, p. 56. Perfectionnement dans la fabrication et la préparation du — et de substances analogues au caoutchouc (B. F. 459.134), p. 61. Procédé pour produire des substances ressemblant au — par les F. v. Bayer (B. F. 434.989/18.166), p. 127. (Nouveaux travaux sur le —), par M. A. Hoet, p. 143. Procédé de fabrication du — artificiel pratiquement utilisable, par M. O. Böhm (B. F. 463.801), p. 186. Procédé pour accélérer la vulcanisation du — naturel artificiel, par les F. v. Bayer (B. F. 464.533), p. 222. Procédé pour la fabrication d'un produit ressemblant au — vulcanisé, par les F. v. Bayer (B. F. 446.598/18.428), p. 222.

Carbazol. Fabrication de nouveaux dérivés halogénés de la série **carbazanthraquinonique** et leur transformation en nouveaux colorants teignant sur cuve, par la Soc. Ind. Chim. (B. F. 459.143), p. 32. Procédé pour la production de colorants sulfines bleus de la série — par M. L. Cassella et Cie (B. F. 462.316), p. 90. Dérivés de l'anthraquinone —, par MM. F. Ullmann et E. Illgen, p. 176. Nouveaux produits de condensation à base d'anhydrides phtaliques, par la Badische (B. F. 463.508), p. 187. Procédé pour la préparation de polynitro—, par MM. L. Cassella et Cie (B. F. 464.538), p. 222.

Cellulose (Détermination du degré de blanchiment de la —, de bois), par M. B. Johnsen, p. 11. (Hydrolyse de la —), par MM. R. Willstaeter et L. Zechmeister, p. 14. (Les éthers benzoïques de la —), par MM. H. Ost et F. Klein, p. 15. — (Hydrolyse et acétolyse de la —), par M. H. Ost, p. 15. — (Le dosage de la — dans le bois par la méthode de Cross et Bevan), par MM. R. Sieber et L. E. Walter, p. 47. (Détermination du degré de saccharification de la —), par M. H. Ost, p. 47. (Digesteurs pour recherches expérimentales sur la — au sulfite), par M. A. Frohberg, p. 51. — (Méthylation de la —), par MM. W. S. Denham et H. Woodhouse, p. 51. — de coton (Les produits intermédiaires formés dans l'hydrolyse de la — par l'acide sulfurique), par MM. C. G. Schwalbe et Schulze, p. 52. (Fabrication de la — et utilisation des liqueurs résiduelles), par MM. J. Konig, J. Hasenbaumer et M. Braun, p. 52. (Le procédé de Kœnig pour la fabrication de la —), par M. A. Frohberg, p. 80. Perfectionnement aux apprêts à base de — par la Soc. Ind. des Téléphones (B. F. 460.915), p. 58, 91. — méthylée, par MM. W. S. Denham et H. Woodhouse, p. 177. Fabrication de — acétylée, p. 204. Fabrication d'éthers alcooliques de la — par M. H. Dreyfus, p. 204. Application des éthers de la — autres que les fils, par M. H. Dreyfus, p. 205. Application des éthers de la — autres que les fils, par la Chemische Werke v. H. Byla, p. 205. Application des éthers de la — autres que les fils, par M. C. J.-B. Paisseau, p. 205. Produits divers obtenus avec la — et ses dérivés, par M. B. Borzykowski, p. 209. Produits divers obtenus avec la — et ses dérivés, par M. L. Lilienfeld, p. 210. Produits divers obtenus avec la — et ses dérivés, par M. L. Mennier, p. 211. Produits divers obtenus avec la — et ses dérivés, par MM. Crumière et Cie, p. 211. Progrès réalisés dans l'industrie de la — et de ses dérivés pendant le premier semestre 1914, p. 202. — de bois (Analyse de la), par MM. R. Siber et L. E. Walter, p. 213. Procédé de fabrication de — pure, par MM. J. Dauvelet F. J. Benoist (B. F. 465.471), p. 202, 222. — (Voir aussi *Acétates*, *Lignocellulose*, *Nitrocellulose*, *Soie artificielle*, *Viscose*, *Xanthate*.)

Cheveux. Machine perfectionnée servant à friser et onduler les — ou les fibres de laine ou autres matières, par M. R. (Summer B. F. 463.594), p. 188. — (Voir aussi *Fourrures*.)

Charge. — (Voir *Soie*.)

Chimistes (Les) dans les instituts techniques de l'armée allemande, p. 186.

Chrome (Détermination du chrome comme oxyde de chrome), par M. Rothang, p. 114.

Colorants. Procédé de fabrication de — jaune brun pour laine, par les F. v. Meister (B. F. 443.809/17.874), p. 62. — (Voir aussi *Auxo-chrome*, *Couleurs*, *Matières colorantes*, *Réserve*.)

Colorants naturels. Les — et leur emploi en teinture, p. 297.

Colorants soufrés. Développement des teintes des — oxydables, par M. Justin Mueller Éd., p. 3. Procédé pour la production de — **sulfines** jaunes et bruns pour coton, par MM. L. Cassella et Cie (B. F. 460.256), p. 31, add. 18.279, p. 128. Appareil pour l'application des colorants à la cuve et des — **sulfines** sur tissus lin, métis et coton, par M. P. V. Kaufmann (B. F. 463.779), p. 119, 188.

Colorations (Valeur industrielle des procédés et systèmes actuels de mesures et dénomination des —), par M. le Dr Paul Krais, p. 145.

Couleurs. L'Harmonie des — par M. F. V. Kallab, p. 38. — et constitution, par M. F. Kehrmann, p. 47. Le commerce des teintures et — de la Perse, p. 138. — et son procédé de fabrication, par M. J. Gevers (B. F. 468.697), p. 288. Activité des Etats-Unis pour parer à l'absence des — **allemandes**, p. 288. — (Voir aussi *Impression*.)

Couleurs à l'huile. Procédé pour la fabrication des —, par MM. H. Steinherz et F. von Schaller (B. F. 460.296), p. 31.

Composés chlorés. Procédé d'obtention de — cycliques, par les fabriques de Laire (B. F. 764.645), p. 222.
Congrès. Compte rendu du 4e — de l'Association générale des chimistes de l'industrie textile, p. 189.
Correspondance, p. 128.
Coton (Détermination de petites quantités de laine dans les tissus de —), par M. P. Heermann, p. 11. Teinture du — (La coloration des laques formées lors de la — par les colorants basiques), par M. A. Sanin, p. 115. Procédé pour la fabrication de — ressemblant à de la soie, par MM. L. Hermsdorf et B. Teufer (B. F. 463.073), p. 126, 188. (Action de l'acide nitrique concentré sur le —), par MM. E. Knecht et A. Leipschitz, p. 176. — (Voir aussi *Benzidine, Cunao*).
Cotonnades (Procédé pour donner aux — un lustre soyeux, résistant à l'eau de savon), par M. C. Rumpf, p. 185.
Cunao. La teinture des pièces de coton en « — » au Tonkin et en Indo-Chine, par M. Edouard Steiner, p. 320.
Cuir. Teinture du — épais (Méthode rapide de — par les colorants acides), par M. J. F. Moseley, p. 16. Procédé pour l'ornementation des — par teinture, par M. Boyeux (B. F. 459.970), p. 62.
Dérivés halogénés. Transformation de —, par les Fab. de Laire (B. F. 452.537), p. 222.
Deuil. — (Voir *Campêche*).
Dextrine (Procédé de préparation des solutions de —, et solidité des apprêts de —), par M. Freiberger, p. 57.
Dextrine système Wulkan (La — et son emploi comme apprêt), par M. O. H. Matzdorff, p. 57. (Sur la préparation des apprêts de —), par M. A. Hofer, p. 90.
Dianisidine (Sur la préparation de la —), par M. R. Jansen, p. 12.
Diéthylsulfate. Procédé de fabrication de — par M. L. Lilienfeld (B. F. 459.282), p. 61.
Diméthylamine. Procédé de production de diméthylamino-oxy-méthane et de —, par les F. v. Bayer (B. F. 460.429), p. 61.
Diméthyl-p-aminophénol. Procédé de préparation de sels purs et stables du — et du p-oxyphenylétrimethyl amonium, par M. Sandoz (B. F. 467.085), p. 288.
Diolefine. Procédé de production de —, par la Badische (B. F. 434.586/17.511), p. 30.
Droit d'invention des employés. Doit-on nommer l'inventeur, p. 185.
Eau. Détermination de la dureté magnésienne d'une —, par M. H. Voll, p. 10.
Eau oxygénée. Procédé de fabrication d'—, par M. Henkel (B. F. 456.796), p. 30. Procédé de préparation d'— pure et à haut degré de concentration à partir d'un peroxyde alcalino-terreux, par la Baryumoxyd Gesell. (B. F. 458.158), p. 30. Procédé pour la fabrication de l'— par M. A. Hempel (B. F. 1re add. 17.505), p. 61.
Echantillons (Etablissement d'une souche de comparaison de différentes nuances au moyen de feutres servant d'—), p. 156.
Écheveaux. Appareil pour le traitement d'— au moyen d'un liquide contenu dans une cuve, par M. H. Hablutzel (B. F. 460.829), p. 62. (Appareils pour teindre et laver les —), par M. J. Schlumpf, p. 83. Teinture directe avec des azoïques, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron, p. 118.
Effets décoratifs. — (Voir *Tissus*.)
Embobinage. Machine pour —, par M. E. P. Renard (B. F. 459.184), p. 63.
Encre d'imprimerie. Procédé pour la fabrication de l'— par M. M. Wolff (B. F. 462.452), p. 90.
Enduit colore. Procédé de fabrication d'un — résistant aux intempéries, pour matériaux de revêtement et de recouvrement, par MM. Posnansky et Strelitz (B. F. 459.344), p. 30. — (Voir aussi *Acétate*.)
Ensouple. — (Voir *Teinture*.)
Erythrène. Procédé pour produire de l'—, ses homologues et ses dérivés, par les F. v. Bayer (B. F. 422.596 1re add. 17.873), p. 61. Procédé pour la production de l'— par les F. v. Bayer (B. F. 458.677), p. 61.
Ester. Procédé pour la préparation des — **d'alcools tertiaires** par M. le Dr Neumann et la Chemische Fabrik et J. Zeltner, p. 288. Procédé de préparation de l'—**éthylacétique** en partant de l'acétaldéhyde, par le Cium fur Elektrochemische Industrie (B. F. 465.965), p. 287.
Éthane pur. Procédé pour fabriquer, au moyen de catalyseurs, de l'— tiré de l'éthylène et de l'hydrogène, par l'Elektro Chemische Werke (B. F. 462.893), p. 186.
Éthers celluloïques. Procédé pour la fabrication d'objets de toute nature à base d'— par M. H. Dreyfus (B. F. 461.544), p. 62.
Éthers halogénés. Procédés de production d'— dans la chaîne latérale, des homologues du phénol, par MM. Schmitz et Cie (B. F. 468.363), p. 288.
Éthers organiques. Nouveau mode d'application des — de la série grasse par la Soc. du Carburol (B. F. 461.520), p. 61.
Exportation. France. Prohibition de l'— de divers produits, p. 280.
Farber Zeitung. 25e anniversaire de la — p. 96.
Fibres textiles (Action de l'ozone sur les), par M. C. Dorée, p. 15. — (Voir aussi *Amines*.)
Fils. Appareil pour le traitement des dévidés et autres matières dans un ou plusieurs bains successifs, par MM. L. Hermsdorf et B. Teufer (B. F. 458.047), p. 62.
Formaldéhyde. Procédé de fabrication de produits de savon cristallisés de la — par M. F. Pollak (B. F. 464.734), p. 222.
Formique. — (Voir *Aldéhyde*.)
Fourrures. Procédé de teinture des — des cheveux et autres articles analogues, par l'Act. Ges. fur Anilin Fabrik (B. F. 445.880), p. 62. Procédé pour développer les teintures sur les cheveux et les —, par l'Act. Ges. (B. F. 460.566), p. 62. — (Teinture à sec des —), p. 119.
Fuchsine (Le premier brevet allemand pour la préparation de la —), par M. C. F. Gohring, p. 48.
Furfurol. Application des dérivés furfuraniques notamment le —, à la production de matières colorantes noires, par MM. A. et E. Lederer (B. F. 464.622), p. 188.
Galloflavine (Sur la), par MM. J. Herzig et R. Wachsler, p. 176.
Garance. Extrait de (Sur la fabrication de l'—), Meissonier, par M. Natalis Bell, p. 175. — (Les impuretés de la —), p. 213.
Gélatine. Apprêt intachable à l'eau par insolubilisation de la —, par M. J. Watremez (B. F. 464.729), p. 188.
Glycérine. Procédé de préparation synthétique de la —, par M. A. Heinemann (B. F. 458.398), p. 31. — (Voir aussi *Acides gras*.)
Glycol. Procédé de production synthétique du dinitro-glycol et du — éthylique, par M. E. Jolicard (B. F. 456.456), p. 31. Procédé de fabrication du —, par la Soc. d'explosifs et de Prod. Chim. (B. F. 458.733), p. 61.
Glycolique. Impression (Emploi de l'acide — en —), par M. Q. Diehl, p. 217.
Gomme laque. Procédé pour le raffinage de la — et des laques analogues ou associées, par M. H. Cassard (B. F. 459.458), p. 30.
Graisse. — (Voir *Acides gras, Huiles*.)
Gros bleu avec envers clair uni, par M. E. Bechtel, p. 65.
Guideur automatique de tissus, par M. C. M. Didier (B. F. 408.590/18.206), p. 188.
Huiles. Perfectionnements dans la fabrication et l'utilisation de produits sulfonatés de certaines —, graisses, oings et autres corps gras, par M. J. Levinstein (B. F. 458.998), p. 61. — pour rouge turc (Sur l'analyse de l' —), par M. le Dr W. Fahrion, p. 143. Procédé de fabrication d'— et de corps gras sulfonés, par MM. Stolle et Kopfe (B. F. 463.312), p. 187. — (Voir aussi *Acides gras*.)
Huile minérale (Recherches sur les taches d' —), par MM. A. Scheurer et E. Wallach, p. 89.
Hydrates de carbone. Nouveau procédé de dissolution facile des — des matières protéiques, de la corne, de l'os, etc., par les dérivés alcalins des phénols et les acétates alcalins seuls ou mélangés, par MM. P. J. Contant et J. B. F. Perrot, p. 57.
Hydrocarbures. Procédé de fabrication d'— non saturés et de composés intermédiaires, par MM. E. Matthews et W. Blin (B. F. 459.871), p. 61. Procédé de fabrication d'— non saturés, par MM. E. Matthews, W. Blin et M. Edler, (B. F. 460.573), p. 61. Procédé pour la production d'— et de leurs dérivés, par la Badische (B. F. 468.427), p. 288. Procédé de préparation d'— aliphatiques avec des polyméthylènes ou des mélanges contenant des polyméthylènes, par la Steana Romano Petroleum Gesell. (B. F. 462.073), p. 128.
Hydrogénation. Procédé d'— des matières huileuses, par M. C. Ellis (B. F. 461.578), p. 61.

Hydrosulfites. Sur quelques modes de préparation des —, p. 35. Procédé de fabrication électrolytique d'—, par l'Act. Gesell. (B. F. 459.318). p. 35, 60. Procédé de fabrication de l'— de soude basé sur la détente de l'acide sulfureux liquéfié par M. L. Descamps (B. F. 459.144), p. 35, 60. Procédé de préparation directe d'— anhydre à partir de solutions aqueuses d'hydrosulfites, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 460.610), p. 37, 60. Les — et sulfoxylates aux points de vue chimique et analytique, par M. Wild, p. 191. — (Voir aussi *Impression indigo.*)

Hypochlorite. Blanchiment (Recherches sur le —) par les solutions d'—, par M. S. H. Higgins, p. 81.

Ignifuger. Incombustible-Dispositif pour rendre incombustibles ou — les tissus de tous genres, par M. L. Bohler, p. 89.

Imperméabilisation. Procédé nouveau ou perfectionné pour **imperméabiliser** des tissus ou analogues, par MM. H. et T. Oliver (B. F. 460.226), p. 63. — des toiles ou tissus pour aéroplanes et ballons, par MM. A. P. Larco et R. F. Ronchetti, p. 86.

Imprégnation. Appareil d'— et d'enduisage, par M. L. P. Destribats (B. F. 462.267), p. 87, 91.

Impression. Amélioration de la conservation des couleurs d'—, par M. Ed. Justin-Mueller, p. 4. — couleur, par MM. Berger et Wirth, p. 17. Mordant de chrome généré au sein de la couleur d'— même par la réduction d'un chromate soluble au moyen du glucose, sous l'influence du vaporisage, par M. A. Scheurer, p. 17, — Rapport de M. Ch. Holzach, p. 17. (Production de laques rouges solides sur laine et soie par —), par la Soc. pour l'Industrie Chimique et M. Edouard Kopp, p. 21. — Rapport de M. Camille Favre, p. 21. Procédé propre à produire des tons gris grand teint dans l'— des tissus, par les F. v. Bayer (B. F. 1re ad. 17 683), p. 62. Machine pour — sur papiers et sur étoffes, par la Maschinenfabrik Max Krœnbert (B. F. 457.777), p. 23, 63. Matières colorantes noires (La production des — et leur emploi en teinture et dans l'— du calicot), par M. A. Green, p. 51. Couleurs substantives rongées à l'hydrosulfite, par les Fabwerk Mulheim vorm A. Leonhardt et Cie, p. 64. Machine permettant d'obtenir des — sans solution de continuité, par la Soc. des Etablissements J. Voirin (B. F. 462.268), p. 91, 157, 241. (Séchage des pièces après —), par MM. Koechlin Frères, p. 122. — sur métier à tisser, par MM. J. B. Delorme et J. A. Badolle, p. 125. Applications sur tissus de coton et par — au rouleau ou à la planche de l'article dit col marin et divers (impression directe par enlevage), par MM. A. Louppe et fils (B. F. 465.108), p. 188. Note sur un nouvel agent fixateur en —, par MM. Lucien Baumann, G. Thesmar et San M. Jones, p. 194. — de tissus textiles, par MM. H. Levinstein et Soc. Levinstein, p. 217. — (Voir aussi *Anthraquinone, Naphtazarine, Papier.*)

Indigo (Le dosage de l' — sur les tissus de laine et autres substances), par MM. A. G. Green, L. L. Lloyd et G. H. Frank, p. 11. Procédé de production de nouvelles couleurs teignant sur cuve et de nouveaux produits intermédiaires destinés à y être employés, par les F. v. Bayer (B. F. 459.628), p. 31. (Nouvelle synthèse de l'—), par M. W. Madelung, p. 50. L'— artificiel au Japon et la concurrence des fabricants allemands et suisses, p. 63. Obtention à l'état colloïdal des colorants et thioindigotiques, p. 110. Procédé de préparation de matières colorantes —, par MM. Kalle et Co (B. F. 463.772), p. 128. (Nouveaux rongeants sur — à l'aide de composés du brome), par M. Maurice Freiberger, p. 123. (Nouveaux dérivés de l'—) et couleurs indigoïdes, par M. G. Engi, p. 144. (Préparation de substitués), par M. Arnold Reissert, p. 145. (Sur la solubilité de l' — dans le sulfate neutre de méthyle), par M. S. P. Peachey, p. 176. Rongeage de l'— à l'hydrosulfite sans vaporisage, par M. Juteau, p. 191. — (Phénomène se produisant lors de l'oxydation de l'—), par M. Hugo E. Wagner, p. 213. — naturel, p. 213. Théorie de la teinture avec la cuve d'—, par M. H. Marbé, p. 263.

Indol. Dérivés de l'— (Synthèse protochimique des —), par M. P. Pfeiffer, p. 50.

Industries chimiques. Italie. La guerre et sa répercussion sur les —, p. 276.

Iode. — (Voir *Algues.*)

Isoprène. Procédé pour la production d'—, par la Badische (B. F. 440.130/17.233), p. 61.

Lacets. Procédé de fabrication des —, rubans, cordons, fils et autres articles analogues, par le The Azulay Syndicate (B. F. 458.940), p. 63.

Lainage. Système de support à frottement réduit applicable aux rouleaux des **laineuses** planétaires et à d'autres organes mécaniques de disposition similaire, par M. H. S. Greene (B. F. 436.700/17.217), p. 58. Dispositif de commande pour les cylindres à lainer de machines à lainer à tambours avec cylindres et contre-parties à rouleaux, par M. P. Klug (B. F. 459.009), p. 28, 63. Courroie divisée pour la commande des rouleaux travailleurs de machines à **lainer**, par M. A. Muller (B. F. 463.682), p. 127, 188.

Laine (L'absorption des acides par la —), par MM. M. Fort et L. Lloyd, p. 80. (Le dosage de petites quantités de — dans les tissus de coton), par M. P. Heermann, p. 72. (Machine à friser et à onduler les fibres de — ou autre matière), par M. R. Summer, p. 157. — (Teinture au moyen de Furfural), par MM. A. et E. Lederer, p. 214. — (Voir aussi *Azoïques, Cheveux Campêche, Coton, Indigo, Mélanine, Teinture.*)

Laine artificielle. par MM. C. Villedieu, F. Lebert et A. Coumbary, p. 66. (Teinture de la —), par M. A. Winter, p. 115.

Laques. Procédé de préparation de matières colorantes monoazoïques se prêtant particulièrement à la fabrication de —, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 441.333/18.013), p. 187. Procédé de production de matières colorantes disazoïques se prêtant particulièrement à la fabrication de —, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 461.644), p. 62. Procédé de production de —, par les F. v. Bayer (B. F. 464.948), p. 187. — (Voir aussi *Anthraquinone, Coton.*)

Laveuses. Cylindres pour — mécaniques de teinturerie, par la Crefelder Kammfabrik Schulmers et Co (B. F. 461.786), p. 91.

Lessives. — (Voir *Blanchiment.*)

Ligno-celluloses. Hydrolyse des —, par MM. A. et E. Lederer, p. 202. Procédé de réparation et de récupération d'acides volatils, de produits méthylés et de corps furfuraniques des — hydrolysés, par MM. G. Meunier, A. et E. Lederer (B. F. 464.608), p. 222.

Lisières. Machine à coller des rubans ou — quelconques sur tous tissus et spécialemeut en bordure sur les fibres, par The Unbreakable film syndicate Ltd (B. F. 462.655), p. 188.

Matières colorantes (Absorption des rayons ultra-violets par quelques — en solution aqueuse), par MM. Massoliet Faucon, p. 13. (L'examen des —), par MM. E. Schmidt et R. Gabler, p. 46. L'industrie des —, p. 262. Les effets de la guerre sur les industries utilisant les —, p. 262. Angleterre. L'approvisionnement en —, p. 275. La guerre franco-allemande et ses conséquences pour l'industrie de la teinture et des —, par M. Léon Lefèvre, p. 257, 273, 289. 508. Le commerce des — entre l'Espagne et l'Italie, p. 320. — (Voir aussi *Argiles.*)

Matières colorantes naturelles, par M. E. Brownbill, p. 159. (Action des agents de blanchiment sur diverses —), par M. R. L. Taylor, p. 177.

Matière plastique. Nouvelle — transparente, flexible, ininflammable, pouvant remplacer le celluloïd, servir d'apprêts, être filée et tissée, par MM. J. Contant et F. Perrot (B. F. 461.007), p. 91.

Matières textiles. Sur quelques procédés pour métalliser et iriser les —, par M. Henri Silbermann, p. 1.

Mélanine (Recherches sur la —; les teneurs en azote de la laine blanche et de la laine noire d'un même animal), par M. R. A. Gortner, p. 52.

Mercerisage des écheveaux. Augmentation du rendement des machines, par la Niederlahnsteiner Maschinenfabrik, p. 58. Procédé et appareils propres au — des cotonnades et à la récupération de la lessive sodique employée à cet effet, par M. W. Braechter (B. F. 464.730), p. 188. Dispositif de réglage de la transmission des effets sur les filets en écheveaux disposés autour de paires de rouleaux, pour machines à — dans lesquelles des disques de commande transmettent sur les filés l'effort nécessaire au travail de ces filés, par la Niederlanhsteiner Maschinen fabrik (B. F. 459.370), p. 63.

Métallisation. Procédé de — des lames plates ou ondulées et des fils de cellulose, par MM. E. Crumière et Cie (B. F. 464.344), p. 223.

6 **Méthyl 2 phénylchinoline**. Procédé de préparation des dérivés des acides — 4 carbonique et 8 methoxy 2 phénylchinoline 4 carbonique, par la Chem. Fab. V. Schering (B. F. 458.162), p. 31.

Méthyléthylaniline et p. nitrosométhyléthylaniline (Matières colorantes dérivées de la —), par MM. J. C. Cain et A. Coulthard, p. 114.

Méthylphényl-glyciarsinique. Procédé pour la préparation de l'acide — et de son produit de réduction d'acide arsénométhyl, phényl-glycinique, par les Etab. Poulenc et M. K. Oeschlin (B. F. 462.276), p. 128.
Metrage. Le — industriel des tissus, par M. Giovanni Tagliani, p. 306.
Naphtazarine. Nouveaux produits de condensation de la série de la — et procédé pour leur fabrication, par la Soc. pour l'Industrie Chimique, (B. F. 464.464), p. 187. (Procédé pour teindre et imprimer au moyen de la —), par la Soc. pour l'Industrie Chimique, p. 217.
Naphtoïque. L'acide beta oxy-1-—, par MM. J. Heihmann et Cie et Martin Battegay, p. 281.
Naphtoflavones et naphtothioflavones, par M. S. Ruhemann, p. 176.
Naphtols. Fixation des matières colorantes basiques au moyen de —, par M. J. Niagavi, p. 33.
Naphtols AS. (Sur l'emploi du — en impression), par MM. L. Caberti et F. Sutti, p. 47. Le — AS. dans l'impression du coton, par M. A. Lomanowitsch, p. 184. — (Voir aussi *Paranitraniline*).
Nécrologie. — Charles Lauth par M. L. L., p. 52. Prosper Monnet, par M. Léon Lefèvre, p. 224.
Nitrique. — (Voir *Coloris*.)
Nitrobenzol. Procédé pour la fabrication de dérivés stables de — d'azonium, par M. O. V. Witt (B. F. 458.493), p. 67, 91.
Nitrocellulose. Solvants pour les résines et pour la — et solutions de ces corps, par la Badische (B. F. 459.006), p. 62. Purification de la —, par M. J. Duclerx, p. 203.
Nitrophenylcarbonyle. Procédé de fabrication de chlorure de p. —, par les F. v. Meister (B. F. 459,885), p. 61. — (1re add. 17.990), p. 61.
Nitrosophénylglycine. Procédé pour la fabrication de p. —, par M. J. D. Riedel (B. F. 463.333), p. 188.
Noir. — (Voir *Campêche*.)
Noir d'aniline. Formation du — sur fibre (Sur la chaleur dégagée lors de la —), par M. F. Erban, p. 48. (Le — et ses produits intermédiaires), par MM. A. G. Green et W. Johnson, p. 50. (Sur la constitution du —), par MM. Arthur G. Green et Salomon Wolff, p. 73. (Constitution des — vieillis et au bichromate), par MM. A. G. Green et William Johnson, p. 76. (Procédé d'obtention de —), par M. A. Ehrenzweig, p. 117.
Noirs sulfures (Procédé de virage des —), par M. G. Saget, p. 117.
Noix de galle. — (Voir *Tannin*.)
Œnoliques. Procédé de préparation industrielle d'une matière colorante inoffensive applicable aux produits alimentaires et aux autres, par M. P. D. Jacquemin, B. F. 460.441, p. 31.
Ortamine. — (Voir *Brun*.)
Ouate pour pansements, par MM. W. Zanker et Karl Schnahel, p. 213.
Oxindols et thioxindols, par M. C. Marschafk, p. 14.
Oxycellulose du lin, par M. Maurice Saget, p. 189.
Oxydations. Produit préservateur contre les —, par MM. E. Guine-Lacotte (B. F. 459.621), p. 30.
2-3-**Oxynaphtoïques**. Procédé de préparation des nitro-arylamines de l'acide —, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 458.953), p. 30.
Ozone. — (Voir *Fibres textiles*.)
Paille (La teinture de la —), par M. A. Winter, p. 55.
Papier (La teinture du —), par M. Maisel, p. 119. (Influence de l'air et de la lumière sur la solidité du —), p. 176. (Appareil pour goudronner ou coller le papier avec formation d'un tissu se combinant avec le papier), par M. E. de Magistris, p. 185. (Machine servant à imprimer le — ou un tissu à la continue), par la Soc. Alsacienne de Constructions mécaniques, p. 218. — en feuilles colorées ou bronzées, par M. C. Eckert, p. 220. — (Voir aussi *Impression*.)
Papiers peints. Le commerce des — en Turquie, p. 91.
Paradiamines. Affinité des — pour les fibres, par M. Iaromir Franck, p. 129.
Paranitraniline. Rouge de — (Sur un moyen de préserver le béta-naphtol de l'oxydation dans la fabrication du —), par M. G. Saget, p. 122. (Sur la —), par M. Thomas Broklehurst, p. 124.
Parements rouges dans l'armée, p. 156.
Peinture lavable préparée à l'eau ou à l'eau et à l'huile, par M. H. Jamson (B. F. 456.499), p. 91. Procédé de fabrication d'une colle en poudre pour — à la détrempe à l'intérieur et à l'extérieur, par M. F. Beckmann (B. F. 464.437), p. 186. Procédé de préparation d'une — résistant aux intempéries et empêchant la rouille, par M. M. Brenneisen (B. F. 468.598), p. 288.
Pétrole. Procédé pour la fabrication du — soluble à l'eau, par M. H. Crochepeyre (B. F. 461.538), p. 61.
Perborates. Procédé pour la production électrolytique de —, par la Chem. Fab. Grunau Landshoff et Meyer (B. F. 458.550), p. 60. Application du — de sodium, par M. E. Trepka, p. 193.
Peroxyde d'hydrogène. Procédé de stabilisation des solutions alcalines caustiques de — et emploi des solutions stabilisées pour le blanchiment, par M. Russler (B. F. 460.959), p. 62. — (Voir aussi *Eau oxygénée*.)
Phénols-orthocarboniques. Procédé de préparation des sulfo-chlorures des acides — et des dérivés de ces acides par les F. v. Bayer (B. F. 461.320), p. 61.
Phénols polyvalents. Procédé pour la fabrication des — à partir des produits de substitution chlorurés des hydrocarbures aromatiques, par MM. C. H. Terley et C. Matter (B. F. 458.136), p. 51.
Phénol-o-carboxyliques. Procédé de production de combinaisons contenant des dérivés d'acides sulfo — par les F. v. Bayer (B. F. 466.236), p. 288. — (Voir aussi *Éther*.)
Phénylglycine. Colorants dérivés de la —, par M. J. Houben, p. 49.
Phénylisoxazolone. — Les azoïques mixtes de la —, par M. André Meyer, p. 97.
Photographie. Historique de la — en couleur sur tissus, par M. Valette, p. 190.
Phtaléine. Nouveaux colorants verts tirant sur mordant et procédé pour leur fabrication, par MM. L. Durand-Huguenin (B. F. 459.681), p. 31. — halogénées (Action de l'aniline sur les —), par M. W. Scharwin, p. 114.
Pigments colorés (Les — des plantes et leur oxydation), p. 48.
Pinacone. Procédé pour la fabrication de la — en partant de l'acétone, par la Soc. Bogatyr (B. F. 459.313), p. 61.
Piperonyl-chinoline. Procédé de préparation d'esters de l'acide 2-—-4-carbonique et de ses dérivés, par la Chem. Fab. V. E. Schering (B. F. 459.180), p. 61.
Poudres métalliques. Impression des —, par MM. J. Frossard et C. Rebert, p. 4.
Procédés allemands, par M. G. Megevand, p. 261.
Propylène. Procédé de préparation de — en partant de l'acétylène et du méthane, par M. A. Heinemann (B. F. 458.397), p. 31.
Purpurine 3-carboxylique. Procédé de production de l'acide 1-2-4 —, par les F. v. Bayer (B. F. 451.927 18.603), p. 222.
Purpurogalline (Préparation de la —), par M. C. Graebe, p. 176.
Quebracho. Appareil pour la dissolution des extraits secs de — et autres substances, par MM. C. Friz et Cie (B. F. 455.734), p. 34, 90.
Quercetine (Méthylation de la), par M. A. G. Perkin, p. 51.
Quinizarine. Procédé de préparation de 2 nitro par les F. v. Bayer (B. F. 461.094), p. 62.
Quinone-benzidine (La — et ses produits de transformation), par M. K. Brass, p. 59.
Quinone-imide. Colorants basiques du groupe de la—, par MM. F. Kehrmann, E. Havass, et E. Grandmougin, p. 13.
Quinoléiques. Colorants (Une nouvelle classe de —), par M. E. Besthorn, p. 50.
Réserves sur colorants de cuve, par M. Bertram, p. 124.
Rosinduline (Nouveaux isomères de la —), par MM. F. Kehrmann et M. Cordone, p. 50.
Rouge d'alizarine (Procédé d'enlevage coloré sur —) avec diazotation subséquente des colorants fixés, par M. Freiberger, p. 21. — Rapport de M. Félix Binder, p. 22.
Rouleaux graves (Procédé et dispositif pour régler la position des —) dans les machines pour impression sur papiers et sur étoffes, par la Maschinenfabrik Max Krœnbert, p. 24.
Rouille. Moyen de protection des objets en fer contre la —, par MM. H. Hanemann et F. Hanemann (B. F. 458.283), p. 30. Peinture anti—, par M. H. Howard (B. F. 462.148), p. 90.
Rubans (Collage de — ou lisières en bordure des tissus), par The Unbreakable film Syndicate, p. 89.
Safranines. Nouveaux dérivés de la série des —, par l'Act. Ges. (B. F. 463.357), p. 187.

Savon. Procédé pour la fabrication du —, par MM. A. L. Moory, A. Secord, C. H. Peters et A. P. Paterson (B. F. 464 777), p. 222. Procédé de fabrication d'un — stable renfermant des hydrocarbures, par M. C. Pleines (B. F. 464.335), p. 222. — (Voir aussi *Formaldéhyde, Teinture.*)

Salicylique. Procédé pour la production d'acide — pur à partir du phénol fabriqué d'après le procédé au monochlorure de benzol, par MM. C. Torley et O. Matter (B. F. 458.784), p. 61. Procédé pour la fabrication du sel de chaux de l'acide acétyl—, par la Soc. Chimique des Usines du Rhône (B. F. 462.161), p. 128. Procédé de fabrication des sels de l'acide—, par MM. O. Gerngross et H. Kast (B. F. 464.081). p. 186.

Séchoirs mécaniques. Procédé et dispositif pour réaliser un chargement et un déchargement facile des tissus dans les — à suspension pour tissus, par M. Benno Schilde (B. F. 458.305), p. 27, 63.

Sociétés. Société Scheurer-Lauth et Ce, p. 64. Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, p. 96. Société de la soie artificielle de Chardonnet à Besançon, p. 223.

Société Industrielle de Mulhouse. — Comité de Chimie. Séance du 2 juillet 1913, p. 44; 3 septembre 1913. p. 45; 5 novembre 1913, p. 45; 3 décembre 1913, p. 70; 7 janvier 1914. p. 71; 4 février 1914, p. 72; 4 mars 1914, p. 172; 3 juin 1914, p. 212; 7 juillet 1914, p. 287.

Soie. Procédé pour charger la —, par M. Gunther (B. F. 460.137), p. 63. Teinture et finissage de la — **soie** (Les défauts de —), par M. W. Braudt, p. 53. (Sur la teinture de la —), par M. R. Werner, p. 53. Teinture de la — (Recherches quantitatives sur la — par les colorants basiques), par M. U. Salvaterra, p. 54, 119. Procédé de traitement de — grège pour pouvoir la soumettre à la teinture en éliminant l'opération préalable du décreusage, par M. F. Gardazzi (B. F. 457.326), p. 91. Charge de la — (Théorie de la —), par M. P. Hermann, p. 115. — (Procédé d'apprêt à l'hematoxyline), par M. F. Muller, p. 185. — (Voir aussi *Colorants, Campêche.*)

Soie artificielle. Laine et demi-laine (Teinture de la — avec effets de —), par M. P. Schmidt, p. 16. Filière à trous multiples pour —, par M. J. L. Laroche, p. 207. Renforcement et imperméabilisation des —, par M. A. Chesnais, p. 209. Renforcement et imperméabilisation des —, par M. Friedel E., p. 209. — Renforcement et imperméabilisation des —, par M. Lagrange, p. 209. (Sur une des causes de l'altération de la — sur le moyen de l'éviter, par M. P. Weyrich), p. 176. Rapport sur les travaux de M. Emile Bronnert, directeur de la Fabrique de — de Niedermorschwiller, par MM. Emilio Noelting et Félix Binder, p. 198. A propos de la découverte de la — p. 198. — Filage coagulation avec le lactate de soude, par le Vereinigte Glanstoffabriken et M. E. Bronnert, p. 205. Métier à filer et à retordre pour —, viscose ou autres et pour les textiles de tous genres, par M. P. Vilau et la Soie artificielle du Nord (B. F. 465.322), p. 208, 223.

Sulfocyanure. Procédé de fabrication de — de méthyl-hexaméthylène-tétramine, par M. K. H. Schmitz (B. F. 466.619), p. 288.

Sulfure de fer. Procédé pour la fabrication de matières colorantes allant du jaune au brun au moyen du — par la Bayerische Act. fur Chemische und Landwirt. Chem. Fab. H. Hackl et H. Bunzel (B. F. 469.711), p. 288.

Soja (Matière plastique extraite du — et pouvant servir d'apprêt), par MM. J. Coutant et F. Perrot, p. 57.

Stéarine. Blanchiment des matières textiles écrues par la — émulsionnée, par M. E. Lasbordes (B. F. 399.514 18.212), p. 188.

Syndicat international des teinturiers de soie, p. 64. — général des industries françaises de la teinture, de l'apprêt et du blanchiment, p. 160.

Tannin (Recherches sur la constitution du — retiré de la noix de galle turque et de la noix de galle chinoise), par MM. K. Feist et Hann, p. 53. Procédé de récupération de l'éther lors de l'évaporation de solutions éthérées du — et d'autres solutions similaires, par la Nitrit Fabrik Akt Ges. (B. F. 465.835), p. 222.

(Tannins artificiels). Syntans, par M. E. Strasny, p. 16.

Tapis persans (Les) et leur fabrication, p. 133.

Teinture. Sur l'emploi du savon dans la — des tissus laine et coton, par M. Ed. Justin-Mueller, p. 3. — par mattage de tissus de coton secs, non débouillis. par M. Ed. Justin-Mueller. p. 3. — en colorants sulfurés (Sur la stabilité et la solidité à la conservation des —), par MM. W. Zaenker et P. Weyrich, p. 55. (Action de la lumière sur les —), par M. E. Kœnig, p. 54. (Théorie de la —), par M. P. Sisley, p. 81. — du coton avec les colorants directs en présence de silicate de sodium, p. 101. Perfectionnements à la — des fibres végétales, par MM. Read Holliday et Sons (B. F 455.803), p. 90. (Contribution à l'histoire de la —), par M. Julius Huber, p. 149. (Essais de —), par M. A. Davison, p. 156. — **solides** (Procédé pour obtenir des —), p. 156. (Contribution à l'histoire de la —), par M. Julius Hubner, p. 177. — en cuve (Action des solutions salines sur la —), par M. Haller, p. 183. (Une nouvelle théorie de la —, l'absorption), par M. G. de Giorgievics, p. 183. Perfectionnements dans les procédés de — sur fibres végétales en nuances intenses, orangées, rouges ou brunes et colorants ad hoc, par MM. H. Levinstins, J. Baddiley et Soc. Levinstin Ltd (B. F. 465.979 et add. 18.591), p. 187, 214, 225 Perfectionnement dans la —, le blanchiment ou traitement analogue des matières textiles sur des ensouples ou disponibles, par MM. John, Thomas et Edward Brandwood (B. F. 465.550), p. 188, 216. Procédé pour obtenir des effets de couleurs dans un **tissu** de coton ordinaire, par MM. Neyret frères (B. F. 463.764), p. 188. Perfectionnements apportés aux procédés et appareils, tel notamment que ceux pour la —, devant être utilisés quand on a à soumettre des fibres, des tissus ou des matières analogues à l'action des liquides, par MM. A. J. Rau et J. A. Rau (B. F. 463.603), p. 188. (Procédés et appareils pour la —), par MM. J. et A. Rau, p. 120. (Disposition pour la — de la marchandise textile avec circulation du bain), par MM. Worwek et Ce, p. 156. Procédé et dispositif pour — et blanchiment de textiles, par M. P. M. Havez (B. F. 438.505/18.375), p. 188. Cylindre perfectionné pour la — des tissus, par MM. J. T. et E. Brandwood, p. 215. — (Voir aussi *Appareils, Apprêt, Bois, Colorants naturels, Cuir, Écheveaux, Papier, Naphtazarine, Paille, Soie.*)

Teindre. Machine à — par M. W. Shelbach, p. 19. Machine pour — le fil en écheveaux, les tissus, etc., par M. W. Sehlbach (B. F. 459.196), p. 62. Machine à — par la The Psarki dyeing Machine by (B. F. 461.857), p. 82, 91. Procédé et appareil pour —, dégorger et effectuer tout autre traitement analogue des filés ou écheveaux, par M. J. Schlumpf (B. F. 421.183/17.870), p. 188.

Tétraphényléthane (La préparation du — symétrique; recherches sur le diphényl-carbinol), par M. P. Sabatier et M. Murat, p. 114.

Thioflavones (Sur les —), par M. S. Ruhemann, p. 73.

Thioindigo. — (Voir *Indigo.*)

Thioxindol. — (Voir *Oxindol.*)

Thiosulfate (Nouvelle méthode de titration permettant de titrer le — en présence de sulfites), par M. J. Bodner, p. 143.

Tissus. Décoration des —, par M. A. Coutel, p. 19. Procédé de décoration des —, par M. L. Revoin (B. F. 459.745), p. 63. Procédé pour obtenir sur les — des effets décoratifs en relief ou en creux, par la Soc. An. des Usines de l'Espérance (B. F. 453.829), p. 63, 85. Procédé de décoration des — par MM. M. Ratignier et H. Pervilhac (B. F. 459.267), p. 20, 62. Nouveau procédé de décoration des — par M. A. Contel (B. F. 459.971), p. 62. Procédé pour obtenir des déformations voulues, d'un — de coton pur ou mélangé, par MM. Neyret Frères et Ce (B. F. 461.977), p. 86, 91. — de coton (Effets de courbures dans un —), par MM. Neyre Frères, p. 126. Procédé de décoration des —, par MM. Latruffe, Nesme et Ce (B. F. 460.550), p. 56, 91. (Guideur automatique pour —), par M. C. M. Didier p. 126. Procédé d'application sur un — quelconque d'une arche de matière adhésive, par M. F. Stoffel (B. F. 466.720), p. 221, 223. (Détérioration des — en magasins), par M. P. Heermann p. 159. Gras (La teinture sur —), p. 215. (Réencartage au large de —), par M. H. Krantz, p. 220.

Tresses. Nattes (Teinture des — et des matières premières servant à leur fabrication), par MM. T. Beutel et D. Mangold, p. 214.

Triazols. Procédé de fabrication de — de la série aromatique, par la Chem. Fab. Griesheim Elektron (B. F. 466.367), p. 222.

Triphénylméthane. Procédé de production de colorants —, par les F. v. Bayer (B. F. 461.810), p. 90.

Triphénylthiocarbinol (Sur le —), par MM. D. Vorlaender et E. Mittag, p. 72.

Turgométrie, par M. Justin Mueller, p. 191.

Velours. Dispositif pour débrayer le chariot porte-rasoir (ou porte-rabot) amené et déplacé au-dessus du tissu au moyen d'une corde, dans les machines à couper le poil du —. par M. R. Theu-

mer (B. F. 456.110), p. 26, 91. Procédé pour rendre imperméable à la poussière les —, peluches et autres matières analogues employées dans la tapisserie et pour d'autres usages analogues, par M. J. Menden (B. F. 459.048), p. 63. Système nouveau pour couper les côtes du —, par MM. Gerard Frères (B. F. 444.135 17.417), p. 91. Procédé et machine pour le brûlage ou dégrisage des — et autres étoffes à poils, par MM. Roche et Cie (B. F. 454.323), p. 188.

Vernis et son procédé de fabrication, par la Standard Varnish Works (B. F. 462.409), p. 90.

Vert malachite (Sur les dérivés oxyalcoylés du —), par MM. E. Votocek et J. Kohler, p. 12.

Viscose (Coagulation et régénération de la cellulose des solutions de —), par M. J. E. Brandenberger, p. 25. (Apprêts des tissus imprimés avec la —), par M. le Dr Lilienfeld, p. 25. (Fabrication de la —), p. 80. Fabrication de la — au moyen de cellulose de bois, par M. A. Bernstein, p. 206. Fabrication de la — au moyen de la cellulose de bois, par M. F. Steinning, p. 207. Fabrication de la— au moyen de cellulose de bois, par M. E. Borzykowski, p. 207.

Xanthate. Coagulation du — de cellulose, par M. F. Petit, p. 206.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Action Gesellschaft fur Anilin Fabrikation. Fabrication électrolytique d'hydrosulfites, 35. — Enduits à base d'acétate de cellulose, 58.

Baddiley (Voir Levinstein).

Badolle (J.-A.). (Voir Delorme J.-B.).

Battegay (Voir Heilmann).

Baumann (Lucien), **Thesmar** (G.) et **Jones Sam** (M.). Note sur un nouvel agent fixateur en impression, 194.

Bechtel (E.). Gros bleu avec envers clair uni, 65.

Benoist (Voir Daniel).

Berger et **Wirth**. Impression couleur, 17.

Bernstein (A.). Fabrication de la viscose au moyen de cellulose de bois, 206.

Bertram. Réserves sur colorants de cuve, 124.

Besthorn (E.). Une nouvelle classe de colorants quinoleïques, 50.

Beutel (T.) et **Maugold** (D.). Teinture des nattes, tresses et des matières premières servant à leur fabrication, 214.

Binder (Félix). Rapport sur le pli cacheté de M. Freiberger, 22 (Voir aussi Noelting).

Bodner (J.). Nouvelle méthode de titration permettant de titrer le thio-sulfate en présence de sulfites, 143.

Böhler (L.). Dispositif pour rendre incombustible ou ignifuger les tissus de tous genres, 89.

Borzykowski (B.). — Produits divers obtenus avec la cellulose et ses dérivés, 209. — Fabrication de la viscose au moyen de cellulose de bois.

Brandenberger (J.-E.). Coagulation et régénération de la cellulose des solutions de viscose, 25.

Brandt (W.). Les défauts de teinture et finissage de la soie, 53.

Brandwood (J., T. et E.). Cylindre perfectionné pour la teinture, 215. — Traitement gazeux des matières textiles, 216.

Brass (K.). Oxydation des anilidoquinones en dérivés de la benzidine, 49. — La quinone-benzidine et ses produits de transformation, 49.

Braun (Voir Konig).

Brownbill & Cie (E.). Matières colorantes naturelles, 159.

Bruno-Schilde. Dispositifs pour charger et décharger les tissus dans les séchoirs mécaniques, 27.

Caberti (L.) et **Sutti** (F.). Sur l'emploi du naphtol A. S. en impression, 47.

Cain (J.-C.) et **Coulthard** (A.). Matières colorantes dérivées de la méthyléthylaniline et p. nitrosométhyléthylanilinè, 114.

Chemische Fabrik Griesheim Elektron. Obtention d'hydrosulfites anhydres avec des solutions aqueuses d'hydrosulfites, 37. — Echeveaux. Teinture directe avec des azoïques, 118.

Chemische werke v. H. Byk. Application des éthers de la cellulose autres que les fils, 205.

Chesnais (A.). Renforcement et imperméabilisation des soies artificielles, 209.

Clairmont, Goehring, Homberg, Immerheiser, Kertess, Kitschelt, Konig, Krais, Lehne, Schroers, Schwalbe. Rapport officiel de la commission de l'association allemande des chimistes coloristes et de l'industrie textile, 102.

Contant (J.) et **Perrot** (F.). Matière plastique extraite du soja et pouvant servir d'apprêt, 157.

Coutel (A.). Décoration des tissus, 19.

Cordone (M.) et **Khermann** (F.). Nouveaux isomères de la rosinduline, 50 (Voir aussi Kehrmann).

Coulthard (A.). (Voir Cain J.-C.).

Coumbary (Voir Villedieu).

Crumière et Cie. — Produits divers obtenus avec la cellulose et ses dérivés, 211.

Damianovich (Horacio) et **Guglialmelli** (Louis). Action des matières colorantes organiques artificielles sur l'hydrolyse diastasique des albuminoïdes, 161.

Daniel (J.) et **Benoist** (F.-J.). Fabrication de la cellulose pure, 202.

Davison (A.-W.). Essais de teinture, 156.

Delorme (J.-B.) et **Badolle** (J.-A.). Impression sur métier à tisser, 125.

Denham (W.-S.) et **Woodhouse** (H.). Méthylation de la cellulose, p. 51. — Cellulose méthylée, 177.

Descamps (Louis). Emploi de la détente de l'anhydride sulfureux liquide pour la fabrication de l'hydrosulfite de sodium, 35.

Destribats (L. P.). Appareil pour enduire et imprégner, 87.

Didier (C. M.). Guideur automatique pour tissu, 126.

Diehl (Q.). Emploi de l'acide glycolique en impression, 217.

Dittmar (R.). La teinture du caoutchouc au moyen de colorants organiques, 56.

Dorée (C.). Action de l'ozone sur les fibres textiles, 15.

Dosne (P.). Article deuil imprimé en campêche rongé, 304.

Dreyfus (H.). Application des éthers de la cellulose autres que les fils, 205. — Fabrication d'éthers alcooliques de la cellulose, 204.

Duclerk (J.). Purification de la nitrocellulose, 203.

Durrant (G.). Guidage du tissu pendant son introduction dans les machines à tendre ou à calandrer, 86.

Eckert (C.). Papier en feuilles colorées ou bronzées, 220.

Ehrenzweig (A.). Procédé d'obtention de noir d'aniline, 117.

Engi (G.). Nouveaux dérivés de l'indigo et couleurs indigoïdes, 144.

Erban (F.). Sur la chaleur dégagée lors de la formation du noir d'aniline sur fibre, 48.

Everest (A. E.). (Voir Willstaetter (R.).

Fahrion (W.). Sur l'analyse de l'huile pour rouge turc, 143.

Faucon (Voir Massol)

Favre (Camille). Rapport sur le pli cacheté de la Société pour l'Industrie chimique et E. Kopp, 21.

Feist (K.) et **Haun**. Recherches sur la constitution du tannin retiré de la noix de galle turque et de la noix de galle chinoise, 53.

Fort (M.) et **Lloyd** (L. L.). L'absorption des acides par la laine, 80.

Franck (Voir A. Green).

Freiberger. Procédé d'enlevage coloré sur rouge d'alizarine avec diazotation subséquente des colorants fixés, 21. — Procédé de préparation des solutions de dextrine et solidité des apprêts de dextrine, 57. — Nouveaux rongeants sur indigo à l'aide de composés du brome, 123.

Friedel (E.). Renforcement et imperméabilisation des soies artificielles, 209.

Friz (Ch.) **et Cie**. Appareil pour la dissolution des extraits secs de Quebracho et leur décoloration, 35.

Frohberg (A.). Digesteurs pour recherches expérimentales sur la cellulose au sulfite, 51. — Le procédé de Kœnig pour la fabrication de la cellulose, 80.

Frossard (J.) et **Rebert** (C.). Impression des poudres métalliques, 4.

Gabler (Voir Schmitt).
Georgievics von (G.). L'adsorption dans les solutions, 175. — Une nouvelle théorie de la teinture, l'absorption, 285.
Gohring (C. F.). Le premier brevet allemand pour la préparation de la fuchsine, 48.
Gortners (R. A.). Recherches sur la mélanine, les teneurs en azote de la laine blanche et de la laine noire d'un même animal, 32.
Gunther (A.). Procédé pour charger la soie, 25.
Graebe (C.). Préparation de la purpurogalline, 176.
Grandmougin (E.). (Voir Kehrmann F.).
Green (A. G.). La production des matières colorantes noires et leur emploi en teinture et dans l'impression du calicot, 51.
Green (A. G.) et **Johnson** (W.). Le noir d'aniline et ses produits intermédiaires, 50. — Constitution des noirs d'aniline vieillis et au bichromate, 76.
Green (Arthur G.) et **Wolff** (Salomon). Sur la constitution du noir d'aniline, 73.
Green (A. G.). **Lloyd** (L. L.). **Frank** (G.). Le dosage de l'indigo sur les tissus de laine et autres substances, 11.
Greene (H. S.). Support à frottement pour rouleaux de laineuses planétaires, 58.
Haller (R.). Teinture en rouge d'alizarine, 82. — Action des solutions salines sur la teinture en cuve, 183.
Hasenbaumer (J.) et **Braun** (Voir Konig J.).
Havass (E.) et **Grandmougin** (E.). (Voir Kehrmann F.).
Hann (Voir Feist K.).
Heilmann et Ce. Lipp (A. et **Battegay** (Martin). Brun paramine nuance avec colorants ortho-oxyazoïque ou orthoquinonoxime, 22. — L'acide beta-oxy-inaphtoïque, 281.
Heermann (P.). Détermination de petites quantités de laine dans les tissus de coton, 11. — Le dosage de petites quantités de laine dans les tissus de coton, 72. — Théorie de la charge de la soie, 115. — Détérioration des tissus en magasins, 159.
Hermodorf (L.) et **Teufery** (B.). Coton ressemblant à la soie, 126.
Herzig (J.) et **Wachsler**. Sur la galloflavine, 176.
Higgins (S.). La dynamique du blanchiment, 53, 377. — Recherches sur le blanchiment par les solutions d'hypochlorite, 81.
Hoet (A.). Nouveaux travaux sur le caoutchouc, 143.
Hofer (A.). Sur la préparation des apprêts de dextrine, 90.
Holzach (Ch.). Rapport sur le pli cacheté de A. Scheurer, 17.
Honben (J.). Colorants dérivés de la phenylglycine, 49.
Hubner (Julius). Contribution à l'histoire de la teinture, 149, 177.
Illgen (Voir Ullmann).
Jaromir (Franck). Affinité des paradiamines pour les fibres, 129.
Jansen (R.). Sur la préparation de la dianisidine, 12.
Johnsen (B.). Détermination du degré de blanchiment de la cellulose de bois, 11.
Johson (W.). (Voir Green A. G.).
Justin-Mueller (Ed.). Sur l'emploi du savon dans la teinture des tissus laine et coton, 3. — Teinture par mattage de tissus de coton secs, non débouillis, 3. — Développement des teintes des colorants soufres oxydés, 3. — Amélioration de la conservation des couleurs d'impressions diazoïques, 4. — Turgomètre, 191.
Juteau. Rougeage de l'indigo à l'hydrosulfite sans vaporisage, 191.
Kallab (F. V.). L'harmonie des couleurs, 58.
Kardos (M.). Dérivés de l'acenanthrene quinone en anthracène, 13.
Kauffmann (P.). Appareil pour l'application des colorants à la cuve des tissus, p. 119.
Kehrmann (F.). Couleurs et constitution, 47.
Kehrmann (F.) et **Cordone** (M.). L'anilinoquinone et ses dérivés azoïques, 49.
Kehrmann (F.), **Havass** (E.) et **Grandmougin** (E.). Colorants basiques du groupe de la quinone-imide, 13. — Sels colores des matières du groupe des azines, 48.
Klug (Paul). Commande pour les machines à lainer, 28.
Knecht (E.) et **Leipschitz**. Action de l'acide nitrique concentré sur le coton, 176.
Koechlin Freres. Séchage des pièces après impression, 122.
Koenig (E.). Action de la lumière sur les teintures, 54.
Kohler (Voir Volokek).
Konig (J.), **Hasenbaumer** (J.) et **Braun** (M.). Fabrication de la cellulose et utilisation des liqueurs résiduelles, 52.
Kopp (Voir Soc. pour l'ind. chim.).
Krais (Dr Paul). Valeur industrielle des procédés et systèmes actuels de mesures et dénomination des colorations, 145.
Krantz (H.). Réencartage au large de tissus, 220.
Lagache (Henri). De l'apprêt des tissus de laine peignée, 192.
Lagrange (P.). Renforcement et imperméabilisation des soies artificielles, 209.
Larco (A. P.) et **Ronchetti** (R. F.) Imperméabilisation des toiles ou tissus pour aéroplanes et ballons, 86.
Laroche (J. L.). Filière à trous multiples pour soie artificielle, 207
Latruffe, **Nesme**. Décoration des tissus, 56.
Lebert (Voir Villedieu).
Lederer (A. et E.). Hydrolyse des ligno-celluloses, 202. — Laine. Teinture au moyen de furfural, 214.
Lefèvre (Léon), Lauth (Charles), 32, Monnet (Prosper), 224. — A nos abonnés, à nos lecteurs, 257. — La guerre européenne et ses conséquences pour l'industrie des matières colorantes et celle de la teinture, 257, 273, 289.
Leipschitz (Voir Knecht).
Levinstein (H.) et **Société Levinstein**. Impression de tissus textiles, 217.
Levinstein (H.). **Baddiley** (J.) et **Société Levinstein** Ltd. Teinture des fibres végétales en nuances intenses, 214.
Liebermann (C.) et **Schiller** (W.). Azafrine, p. 14.
Lilienfeld (D^r). Apprêts des tissus imprimés avec la viscose, 25. — Produits divers obtenus par la cellulose et ses dérivés, 210.
Lipp (Voir Heilmann).
Lloyd (Voir Fort, Green).
Lomanowitsch (A.). Le naphtol A. S. dans l'impression du coton, 184.
Madelung (W.). Nouvelle synthèse de l'indigo, 50.
Magistris (E. de). Appareil pour goudronner ou coller le papier avec formation d'un tissu se combinant avec le papier, 185.
Maisel. La teinture du papier, 119.
Marbe (H.). Théorie de la teinture avec la cuve d'indigo, 263.
Marschalk (C.) Oxindols et thio-oxindols, 14.
Maschinenfabrik Max Krœnbert. Machine pour impression sur papiers et sur étoffes, 23. — Procédé et dispositif pour régler la position des rouleaux gravés dans les machines pour impression sur papiers et sur étoffes, 24.
Massol et **Faucon**. Absorption des rayons ultra-violets par quelques matières colorantes en solution aqueuse, 13.
Matzdorff (O. H.). La dextrine système Wulkan et son emploi comme apprêt, 57.
Megevand (G.). Procédés allemands, 262.
Meunier (L.). Produits divers obtenus avec la cellulose et ses dérivés, 211.
Meyer (André). Les azoïques mixtes de la phenylisoxazolone, 97.
Moseley (J.-F.). Teinture du cuir épais (Méthode rapide de — par les colorants acides), 26.
Muller (F.). Soie. Procédé d'apprêt à l'hematoxyline, 185.
Mullers (A.). Courroie divisée pour la commande des rouleaux travailleurs de machines à lainer, 127.
Murat (M.). (Voir Sabatier P.).
Natalis Bell. Sur la fabrication de l'extrait de garance, 175.
Neumann (D^r) et **Chemische fabrik Zeltner** (J.). Procédé pour la préparation des esters d'alcools tertiaires BF. 466804, 288.
Neyret Freres. Déformation d'un tissu de coton, 86. — Effets de courbures dans un tissu de coton, 126.
Niagavi (J.). Fixation des matières colorantes basiques au moyen de naphtols, 33.
Niederlahnsteiner Maschinenfabrik. Mercerisage des écheveaux. Augmentation du rendement des machines, 58.
Noelting (Emilio) et **Binder** (Félix). Rapport sur les travaux de M. Emile Bronnert, Directeur de la Fabrique de soie artificielle de Niedermorschwiller, 198.
Noll (H.). Détermination de la dureté magnésienne d'une eau, 10.
Ost (H.). Hydrolyse et acétolyse de la cellulose, 15. — Détermination du degré de saccharification de la cellulose, 47.
Ost (H.) et **Klein** (F.). Les éthers benzoïques de la cellulose, 15.
Paisseau (C. J. B.). Application des éthers de la cellulose autres que les fils, 205.

Peachey (S. P.). Sur la solubilité de l'indigo dans le sulfate neutre de méthyle, 176.
Perkin (A. G.). Méthylation de la quercétine, 51.
Perrot (F.). (Voir CONFANT J.).
Petit (F.). Coagulation du xanthate de cellulose, 206.
Pfeiffer (P.). Synthèse photochimique des dérivés de l'indol, 50.
Philadelphia Textile Machinery Cy. Sécheurs pour bas et articles de bonneterie, 28.
Pokorny (Jos.). Affinités des amines pour les fibres, 165.
The Psarski Dyeing Machine Cy. Machine à teindre, 82.
Ratignier et **Pervilhac et Cie.** Décoration des tissus, 20.
Rau (J. et A.). Procédés et appareils pour la teinture, 120.
Rebert (C.). (Voir FROSSARD J.).
Reissert (Arnold). Indigo. Préparation de substitués, 145.
Rohland (P.). Absorption des matières colorantes par les constituants colloïdaux des argiles, 12.
Romann (A.). Procédé de fabrication d'un noir au campêche produit par oxydation directe sur la fibre, applicable à la soie, à la laine, au coton et aux tissus mélangés, 117.
Ronchetti (R. F.). (Voir LARCO A. P.).
Rothang (G.). Détermination du chrome comme oxyde de chrome, 114.
Ruhemann (S.). Sur les thioflavones, 73. — Naphtoflavones et naphtothioflavones, 176.
Rumpf (C.). Procédé pour donner aux cotonnades un lustre soyeux résistant à l'eau de savon, 185.
Sabatier (P.) et **Murat** (M.). La préparation du tétraphenyléthane symétrique. Recherches sur le diphényl-carbinol, 114.
Safety celltloid Cy. Fabrication de l'acétate de cellulose, 73.
Saget (G.). Procédé de virage des noirs sulfurés, 117. — Sur un moyen de préserver le beta-naphtol de l'oxydation dans la fabrication du rouge de paranitraline, 122.
Saget (Maurice). Oxycellulose du lin, 189.
Salvaterra (U.). Recherches quantitatives sur la teinture de la soie par les colorants basiques, 54, 119.
Sanin (A.). La coloration des laques formées hors de la teinture du coton par les colorants basiques, 115.
Scharwin (W.). Action de l'anoline sur les phaleines halogénées, 114.
Scheinerd. Procédé de teinture ou alizarine et colorants analogues, 116.
Scheunert (K.). L'obtention des bleus et des rouges au moyen du bleu indophène, 16.
Scheurer (A.). Mordant de chrome généré au sein de la couleur d'impression même par la réduction d'un chromate soluble, au moyen de glucose, sous l'influence du vaporisage, 17.
Steiner (Edouard). La teinture des pièces de coton en « cunao » au Tonkin et en Indo-Chine, 320.
Scheurer (A.) et **Wallach** (E.). Recherches sur les taches d'huile minérale, 89.
Schiller (W.). (Voir LIEBERMANN C.).
Schlumpf (J.). Appareils pour teindre les écheveaux, 83.
Schmahel (Voir ZANKER).
Schmidt (H.). Rapport sur le pli cacheté de MM. HEILMANN et BATTEGAY, 19. Rapport sur le pli cacheté de MM. J. HEILMANN et Cie, A. LIPP et BATTEGAY, 22. — Brun de dianisidine (brun d'ortamine D), 166.
Schmidt (P.). Teinture de la laine et demi-laine avec effets de soie artificielle, 16.
Schmidt (E.-Robert). Sur l'état actuel de la chimie de l'anthraquinone, 225.
Schmidt (E.) et **Gabler** (B.). L'examen des matières colorantes, 46. — Influence de l'apprêt sur la solidité à la lumière des teintures sur coton, 219.
Schulze (Voir SCHWALBE C. G.).
Schwalbe (C. G.) et **Schulz.** Les produits intermédiaires formés dans l'hydrolyse de la cellulose par l'acide sulfurique, 52.
Shelbach (W.). Machine à teindre, 19.
Sieber (R.) et **Walter** (L. E.). Le dosage de la cellulose dans le bois par la méthode de CROSS et BEVAN, 47, 213.
Silbermann (Henri). Sur quelques procédés pour métalliser et iriser les matières textiles, 1. — Maschinen Zum Bedrucken von Textilstoffen, 223.
Sisley (P.). Théorie de la teinture, 81.
Société Alsacienne de constructions mécaniques. Machine servant à imprimer le papier ou un tissu à la continue, 218.
Société des Établissements J. Voirin. Impression sans solution de continuité, 157.
Société Industrielle des téléphones. Apprêt à base de cellulose, 58.
Société pour l'Industrie chimique. Procédé pour teindre et imprimer au moyen de la naphtazarine, 217.
Société pour l'Industrie chimique et **Kopp** (Edouard). Production de laques rouges solides sur laine et soie par impression, 21.
Société des Usines de l'Espérance. Effets décoratifs en relief ou en creux, 85.
Solaro (Alexandro). Studio microscopico e chimico per riconoscimento delle fibre vegetali, lane, peli pellicire, sete etc., 64.
Strasny (E.). Synxtans (Tannins artificiels), 16.
Steimmig (F.). Fabrication de la viscose au moyen de la cellulose de bois, 207.
Stoffel (F.). Application sur tissu d'une couche de matière adhésive, 221.
Summer (R.). Machine à friser et onduler les fibres de laine ou autre matière, 157.
Tagliani (Giovanni). Le métrage industriel des tissus, 306.
Tassilly (E.). Vitesse de diazotation des amines, 174.
Taylor (R. L.). Action des agents de blanchiment sur diverses matières colorantes naturelles, 177.
Theumer (R.). Dispositif pour débrayer le chariot porte-rasoirs dans les machines à couper le poil du velours, 26.
Thies (F. H.). L'étude analytique des effets du blanchiment, 174.
Trepka (E.). Application du perborate de sodium, 193.
The Unbreakable Film syndicate. Collage de rubans ou lisières en bordure des tissus, 89.
Ullmann (F.) et **Illgen** (E.). Carbazols dérivés de l'anthraquinone, 176.
Valette. Historique de la photographie en couleurs sur tissus, 190.
Vernet (C. G.). Azométhines et matières colorantes azoïques, 14.
Vilan (P.) **et la soie artificielle du Nord.** Métier à filer et retordre pour soie artificielle, 208.
Villedien (C.), **Lebert** (F.) et **Coumbary** (A.). Laine artificielle, 66.
Vereingk Glanstoffabriken et **Bronnert** (M. E.). Soies artificielles. Filage coagulation avec le lactate de soude, 105.
Vorlaender (D.) et **Mittag** (E.). Sur le triphenylthiocarbinol, 72.
Votocek (Ek) et **Kohler** (J.). Sur les dérivés oxy-alcoylés du vert malachite, 12.
Wallach (Voir SCHEURER).
Worwek et Cie. Disposition pour la teinture de la marchandise textile avec circulation du bain, 156.
Wagner (Hugo E.). Phénomène se produisant lors de l'oxydation de l'indigo, 213.
Walter (L. E.). (Voir SIEBER R.).
Werner (R.). Sur la teinture de la soie, 53.
Weyrich (P.). Sur l'une des causes de l'altération de la soie artificielle et sur le moyen de l'éviter, 176.
Weyrich (P.). (Voir ZAENKER W.).
Wild. Les hydrosulfites et sulfoxylates aux points de vue chimique et analytique, 191.
Willstaetter (R.) et **Everest** (A. E.). Recherches sur les anthocyanes, matière colorante du bluet, 114.
Willstaeter (R.) et **Zechmeister** (L.). Hydrolyse de la cellulose, 14.
Winter (A.). La teinture de la paille, 55. — Teinture de la laine artificielle, 115.
Witt (O. N.). Fabrication de dérivés stables de nitrobenzenediazorium en vue de la teinture et de l'impression du coton, 67.
Wolff (Salomon). (Voir GREEN Arthur G.).
Woodhouse (H.). (Voir DENHAM W. S.)
Zauker (W.) et **Schmahel** (Karl). Ouate pour pansement, 213.
Zechmeister (L.). (Voir WILLSTAETTER).
Zaenker (W.) et **Weyrich** (P.). Sur la stabilité et la solidité à la conservation des teintures en colorants sulfurés, 55.

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention avec indication des échantillons.

Azo-orange au foulon 3R [O.], *éch. n° 78* 68
Azo-rouge au foulon B [O.], *éch. n° 79* 68
Azurine thiogène 2R [M.], *éch. n° 36* 5
Benzobleu lumière FFG [By.], *éch. n°s 81-82-83* 42
— — F R [By.], *éch. n°s 52-53-54.* 42
Bleu aldéhyde diamine B [C.], *éch. n°s 96-97* 111
— d'alizarine direct ESB [M.], *éch. n° 41* 5
— — E S R [M.], *éch. n° 40* 5
— erganone 3G [B.], *éch. n° 1* .. 5
— — B [B.], *n°s 2 et 66* 5
— foulon brillant FF [C.], *éch. n° 98, 99* 111
— — FG [C.], *éch. n°s 94, 95* 111
— hélindone 3R [By.], *éch. n° 34* 6
— katiguène direct BF ex.-conc. [By.], *éch. n°s 49, 50, 51.* 42
— lumière d'oxamine B [B.]. 169
— — BF [By.], *éch. n°s 135 à 137.* 169
— noir toluylène RR [O], *éch. n° 24* 6
— — triazol 3G [O.], *éch. n° 22.* 6
— pur direct AFF [G. D.], *éch. n°s 103, 104* 101
— pyrogène direct RL [I.C.], *éch., n° 70* 42
— tetranol F [W. et S.], *éch. n°s 76-77* 69
— triazol 2BX [O.], *éch. n° 35* .. 7
— — 3BX [O.], *éch. n° 58* 7
— — BXB [O.], *éch. n° 85* 69
— — BXH [O.], *éch. n° 86* 69
— — BXR [O.], *éch. n° 87* 69
Bordeaux rosanthrène solide BL [I. C.], *éch. n° 70* 42
— — 2BL [I. C.], *éch. n° 69* 42
Brun au soufre CLLR [A.], *éch. n° 102* 111
— d'anthracène à l'acide PG [By.] 169
— chromoxane R pâte [By.], *éch. n°s 30, 31, 32* 7
— foncé auronal R. conc. [W. t. M.], *éch. n° 152* 194
— helindone CM pâte [M.], *éch. 110* 139
— katiguène foncé B [By.], *éch. n°s 147 à 149* 169
— kriogène RBN [B.] 169
— lumière d'oxamine G [B.]. 169
— — — R [B.] 169
— noir auronal D2G conc. [W. t. M.], *éch. n° 101* 113
— ortamine D [B.], *éch. n° 122* .. 166
— palatin chromate GGT [B.] 43
— pyrogène jaunâtre RS [I. C.], *éch. n° 63* 42
— rouge kryogène GR [B]... 139
— thioxine 2GR [O.], *éch. n° 11* 7
— tusculine B [B.] 7
Cachou katiguène BF [By.], *éch. n°s 141 à 143* 169
— 5RL [By.], *éch. n°s 144 à 146* ... 169
Campêche sur chrome et alun, *éch. n° 165* 304
— sur chrome, *éch. n° 166 1* 304
— sur fer, *éch. n°s 171, 172, 173.* 304
— et Cuba sur chrome et alun, *éch. n° 170* 304
— — et Lima, *éch. n° 168* 304
— et Lima sur fer, *éch. n° 169.* 304
Catéchime Columbie G [M.], *éch. n° 12* 8
— 3B [M.], *éch. n° 23* 8
— A [M.], *éch. n° 8* 8
— R [M.], *éch. n° 10* 8
Corinthe au soufre CLB [A.], *éch. n° 100* 113
Cuba sur alumine, *éch. n° 156* .. 303
— sur chrome, *éch. n° 157* 303
— sur fer et cuivre, *éch. n° 167.* 303
Cunao, *éch. n° 174* 320
Cyanine d'alizarine directe R [M.], *éch. n° 42* 69
— — — G [M.], *éch. n° 39* 8
— — — 3G [M.], *éch. n° 37* ... 8
— — — 3R [M.], *éch. n° 44* ... 8
Diazo écarlate brillant RG [By.], *éch. n°s 126 à 128* 170
Diazo vert lumière GF [By.], *éch. n°s 138-140* 170
Ecarlate aldéhyde diamine GG [C.], *éch. n°s 88, 89* 113
— excelsior G [M.], *éch. n° 111.* 139
— 3R [M.], *éch. n° 113* 139
— foulon B [M.], *éch. 115* 139
— solide diamine L3B [C.], *éch. n°s 90, 91* 113
— — — L4G [C.], *éch. n°s 92-93* 113
Gris erganone B [B.], *éch. n° 3.* 5
— — 2B [B.], *éch. n° 64* 43
Indigo katiguène CL5G extra conc. [By.], *éch. n°s 55, 56, 57.* 43
— pyrogène BL [I. C.], *éch. n° 74* 43
— réduit MLB [M.], *éch. n° 118.*
Jaune au chrome RO [By.], *éch. n° 45* 8
— benzoforme R [By.], *éch. n°s 25-26* 8
— ergane G [B.] 5
— — R [B.], *éch. n° 3* 5
— foulon HG [M.], *éch. n° 4* 8
— — 3G [M.], *éch. n° 6* 8
— helindone CG réduit [M.], *éch. n° 108* 140
— helindone RN pâte [M.], *éch. n° 9* 8
— immédiat BG [C.], *éch. n° 120* 170
— — BR [C.], *éch. n° 121* 170
— lumière solide E3G [By.], *éch. n° 59* 43
— pyrogène R [I. C.], *éch. n° 58.* 43
— — GG [I. C.], *éch. n° 60* 43
— solide pour drap GR [I. C.], *éch. n° 7* 9
Lima sur alumine, *éch. n° 162.* 303
— — *éch. n° 163* 303
— sur chrome et cuivre, *éch. n° 164* 303
Noir auronal 5GL extra [W. t. M.], *éch. n° 46* 9
— bleu d'alizarine 3B [M.], *éch. n° 117* 140
— — oxy chrome 6B [O.], *éch. n° 80* 69
— — — BG [O.] 69
— — — BT [O.], *éch. n° 84* 69
— carbide solide BF [I. C.], *éch. n° 73* 43
— — — BRF [I. C.] 43
— — — RF [I. C.], *éch. n° 75.* 43
— helindone B réduit [M.], *éch. n° 119* 140
— solide pour drap B [I. C.], *éch. n° 48* 9
— sulfone à l'acide NB extra [By.] 171
— — — N2B extra [By.]... 171
Olive auronal 2B [W. t. M.], *éch. n° 40* 9
Orangé direct ARR [G. D.], *éch. n°s 105, 106* 101
— pyrogene G [I. C.], *éch. n° 62.* 43
— — R [I. C.], *éch. n° 61* 43
— solide au chrome R [I. C.], *éch. n° 15* 10
Ponceau 2RLG [By.], *éch. n° 65.* 44
Quercitron DW sur étain, *éch. n° 161* 303
Quercitron TQ sur étain, *éch. n° 159* 303
— sur chrome *éch. n° 160* 303
Rouge algol 2G en pâte [By.], *éch. n°s 129 à 131* 171
Rouge anthracène au chrome B [C.], *éch. n° 150* 194
— benzoforme 3GL [By.], *éch. n°s 30-31* 8
— BL amido [M.], *éch. n° 112* ..
— helindone BB [M.], *éch. n° 109* 142
— pour laine K10B [B.] 142
— rosanthrène solide 7BL [I. C.], *éch. n° 68* 44
— solide pour drap 2B [I. C.], *éch. n° 13* 9
— — — 8B [I. C.], *éch. n° 14* .. 9
Rose algol TB pâte et poudre [By.], *éch. n°s 123 à 125* 171
Rose indanthrène B pâte [B.] 140
Vert à l'acide GG extra [By.], *éch. n° 71* 44
— auronal 2GA [W. t. M.], *éch. n° 153* 194
— d'alizarine cyanine EF [By.] 171
— d'anthracène direct B [C.], *éch. n° 151* 194
— katiguène MK extra [By.], *éch. n°s 132 à 134* 171
— lumière brillant d'oxamine 3G [B.] 172
— lumière d'oxamine B [B.]. 172
— — — G [B.] 172
— pyrogène G [I. C.], *éch. n° 72.* 44
— thiogène BFF [M.], *éch. n° 19* 10
— — GFF [M.], *éch. n° 21* 10
— triazol 2G [O.], *éch. n° 12* ... 10
— — GP [O.], *éch. n° 16* 10
— — BP [O.], *éch. n° 18* 10
Violet d'alizarine direct ER [M.], *éch. n° 114* 142
— — — E2B, *éch. n° 116* 142
— brillant d'oxamine R [B.]. 172
— erganone R [B.], *éch. n° 5* ... 5
— Indanthrène BN extra pâte [B.] 142
— sulfone B extra [By.], *éch. n° 43* 10
— Victoria S4B [O.], *éch. n° 47.*

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS FRANÇAIS DÉLIVRÉS

A. — Par numéros.

361649/3e 18008 90
370070 18659 223
399514/18212 188
408590 18206 126,188
417275/17496 30
421183 2e 17870 84,188
422596/1re 17873 61
430146 17905 62
433079 17966 62
434586 17511 30
434989 2e 18166 127
436700 17217 58,91
438504/1re 18375 188
440130/17233 61
440303/18275 187
441333 18013 118,187
442697 61
443809/17874 62
444135 1re 17417 91
444608 17668 31
445880 62
446598 18428 222
447592/1re 18194 188
449014/18468
450543 18495 222
450866/18421 186
451503 17515 31
451798/18674 225
451927 18603 222
452537 222
453714 28,91
453799/17683 62
453829 63,85
454323 188
455734 34,90
455803 90
456110 26,91
456444 220
456456 30
456499 90
456571 30,61
456768 31
456796 30
456956 30
456984 89
457326 91
457459 25
457633 25
457776 24
457777 23,63
457840/1re 18248 128
457884 90
458047 62
458136 31
458158 30
458162 31
458263 73
458283 30
458305 27,63
458307 31
458397 31
458393 31
458493 67,91
458550 60
458611 67,128
458615 61
458616 17
458677 68
458733 61
458784 61
458940 63
458953 30
458998 61
458979 207
459006 62
459009 28,63
459043 31
459048 63
459105 31
459125 207
459134 61
459143 32
459144 35,60
459180 61
459184 63
459196 19,62
459256 62
459267 21,62
459282 61
459313 61
459318 37,60
459344 30
459370 58,63
459406 66
— /17916 66
459458 30
459468 31
459621 30
459628 31
459652 63
459681 31
459745 63
459849 207
459871 61
459885 61
— /1re 17990 61
459970 62
459971 19,62
459972 210
460048 30
460137 25,63
460226 63
460256 41
— /18270 128
460296 31
460429 61
460432 30
460441 31
460478 61
460550 56,91
460553 61
460566 62
460573 61
460610 37,60
460829 62
460915 58,91
460959 62
461007 57,91
461039 92
461058 58,61
461094 62
461223 61
461320 61
461520 61
461538 61
461540 61
461544 62
461578 61
461644 62
461697 87,91
461734 127
461743 86,91
461785 203
461786 91
461810 90
461829 127
461857 82,91
461900 206
461977 86,91
462073 128
462079 110
462111 128
462147 206
462148 90
462161 128
462168 157
462267 87,91
462268 85,91
462274 204
462276 128
462316 90
462409 90
462438 128
462439 128
462452 90
462576 90
— /18243 187
462655 89,188
462893 186
462905 186
463073 126,188
463160 209
463161 125
463221 186
463312 186
463333 187
463357 187
463333 188
463400 209
463508 187
463594 157,188
463603 120,188
463613 209
463682 127,188
463693 209
463698 187
463764 126,188
463772 128
463779 119,188
463801 186
463844 128
464081 186
464114 185
464335 222
464344 211,223
464363 185
464386 186
464464 187
464478 186
464533 222
464538 222
464576 187
464608 202,222
464617 205
464622 188
464645 222
464729 188
464730 188
464734 222
464777 222
464948 187
465040 220
465069 187
465108 188
465322 208,223
465347 187
465449 185
465471 202,222
465550 188
465556 216
465835 222
465900 217
465930 187
465965 287
465971 215
465979 187
466979/18591 214,223
466037 218
466121 188
466196 211
466224 217
466236 288
466323 214
466367 222
466619 288
466720 221,223
466804 288
466922 222
467045 288
467076 288
467085 288
467188 288
467768 287
467515 288
468363 288
468427 288
468598 288
468697 288
469711 288

B. — Par noms d'auteurs.

Act. Gesel.
430146 1re ad.
— 17905 62
440303/18275 187
445880 62
456768 31
459318 60
460432 31
460478 61
460566 62
461058 91
463357 187
The Azulay Syndicate.
458940 63
Badische. Aniline- und Soda-fabrik.
370070/18659 223
417275 17496 30
434586/17511 30
440130 17233 61
451503 17515 31
451798/18674 223
459006 62
459105 31
462576 90
1re ad. 18243 187
463508 187
468427 288
Baryumoxyd Gesell.
458158 30
Bayerische Act. fur chemische und Laudw. Chem. Fabrik H. Hackl et H. Bunzel.
469711 288
Böhm O.
463801 186
Boyeux M.
459970 62
Braechter W.
464730 188
Brandwood John et Thomas et Edward.
465550 188
Brenneisen M.
468598 288
Beckmann F.
464437 186
Cassard H.
459458 30
Cassella Le.
433079/17966 62
459256 62
460256 31
— /18270 128
462316 90
464538 222
Caubel A. et Gounon P.
457884 90
465965 287
Chemische werk H. Byk.
458645 61
Chem. Fab. Griesheim Elektron.
441333/18013 187
444608/17668 31
458953 30
460048 30
460610 60
461039 62
461644 62
462111 128
466367 222
466922 222
Chem. Fab. Grunau Landshoff et Meyer.
458550 60
Chem. Fab. V. Scheering.
458162 31
459180 61
Consortium Fab. Elektro Chemische Ind.
460553 61
461734 127
465965 287
Contant J. et Perrot F.
461007 91
467045 288
Contel A.
459971 62
Crefelder Kammfabrik Schulmers et Cie.
461786 91
461538 61
Cruchepeyre H.
461644 62
Crumière et Cie.
461344 223
Daniel J. et Benoist F. J.
465471 222
Descramps L.
459144 60
Destribats L. P.
462267 91
Dreyfus H.
461544 62
Didier C. M.
408590/18206 188
Durand-Huguenin L.
459681 31
Durrant G.
461697 91
Elektro chemische werke.
462893 186
Ellis C.
461578 61
Etab. Poulenc et K. Oeschlin.
462276 128
Farb. f. F. Bayer.
422596 17873 61
434989/18166 127
442697/17893 61
446598 18428 222
449014/18468 222
450543 18495 222
451927 18603 222
453799/17683 62

457840 18248 128
458641 61,128
458677 61
459043 31
459628 31
460429 61
461094 62
461320 61
461810 90
463698 187
463844 128
464533 222
464948 187
465069 187
465347 187
465930 187
466236 288
467515 288
Farbw. v. Meister. Lucius et Brüning.
361649 18008 90
443809 17874 62
447592 18194
459468 31
459885 61
— 17990 61
Fab. de Laire.
452537 222
464645 222
Friz C. et Cie.
455734 90
Gardazzi F.
457326 91
Geigy J. R.
450866 18421 186
Gerard Frères.
444135 17417 91
Gerugross O. et Kast H.
464081 186
Gevers J.
468697 288
Greene H. S.
436700 17217 91
Guine-Lacotte E.
459621 30
Gunther M.
460137 63
Hablutzel H.
460829 62
Havez P. M.
438504 18375 188
Hanemann H. et Hanemann F.
458283 30
Heinemann A.
458397 31
458398 31
Hempel.
455096, 1es ad.
— 17505 61
Henkel.
456796 30
Hermsdorf L. et Teufer B.
458047 62
463073 188
Holzverkohlungs-Industrie A. G.
467076 288
Howard H.
462148 90
Jacquemin P. D.
460441 31
Jamson H.
456499 91
Jolicard E.
456456 31
Kalle.
463772 128
Kaufmann.
463779 188
Kleoer F. W.
462438 128
Klever F. W.
462439 128
Klug P.
459009 63
Labordes E.
399514 18212 188
Latruffe Nesme et Cie.
460550 91
Larco A. P. et Ronchetti R. F.
461743 91
Laurent L.
467768 287
Lederer A. et E.
464622 188
Levinstein J.
458998 61
Levinstein H. Badd. ley J. et Sté Levinstein Ltd.
465979 187
465979 18591 223
Lilienfeld L.
459282 61
Louppe A. et fils.
465108 188
Maschinenfabrik Max Krœnbert.
457777 63
Mathesius W. et Freiberger M.
466121 188
Matthews F. E.
459134 61
Matthews E. et Blin W.
459871 61
Matthews E., Blin W. et Edler M.
460573 61
Menden J.
459048 63
Mennier G. et Lederer A. et E.
464608 222
Muller A.
463682 188
Moory A. L., Secord A., Peters C. H. et Paterson A. P.
464777 222
Naamlooze ven no of Schaap Fab. v. Chem. Prod.
461540 61
Neyret Frères & Cie.
461977 91
463764 188
Niederlanhsteiner Maschinenfabrik.
459370 63
459652 63
Nitrit-Fabrik Akt. Gesel.
465835 222
De Nordiske Fabriker De-No-fa.
462905 186
Oliver H. & T.
460226 63
Perkin W. H. et Matthews F. E.
461829 127
Petroff G. et Teschenko G. V.
467188 288
Philadelphia Textile My Cy.
453714 91
Poltak F.
464734 222
Posnansky et Strelitz.
459344 30
Pleines C.
464335 222
The Psařki Dyeing Machine Cy.
461857 91
Ratignier M. et Pervithac H.
459267 62
Rau A. J. et Rau J. A.
463603 188
Read Holliday et Sons.
455803 90
Renard E. P.
459184 63
Revoin L.
459745 63
Riedel J. D.
463333 188
Roche et Cie.
454323 188
Rossler.
460959 62
Sandoz.
464576 187
467085 288
Schilde Benno.
458305 63
Schlumpf J.
421183 17870 188
Schlbach W.
459196 62
Schmitz K-H.
466619 288
468363 288
Sté An. des Usines de l'Espérance.
453829 63
Sté Bogatyr.
459313 61
Sté du Carburol.
461520 61
Sté Chimique des Usines du Rhône.
462161 12
Sté des Établissement J. Voirin.
462268 91
Sté d'explosifs et de prod. chim.
458733 61
Sté Ind. Chim.
456571 31,61
459143 32
464464 187
Sté Ind. des téléphones.
460915 91
Standard Varnish Works.
462409 90
Steana Romano Petroleum Gesell.
462073 128
Steinherz H. et von Schaller F.
460296 31
Stoffel F.
466720 223
Stole et Kopfe.
463312 186
Summer R.
463594 188
Theumer R.
456110 91
Terley C. H. et Matter C.
458136 31
458784 61
Twitchell E.
456956 31
The unbrac kable film syndicate Ltd.
462655 188
Vilan P. et la Soie artificielle du Nord.
465322 223
Watremez J.
464729 188
Witt N. O.
458493 91
Wolff M.
462452 90